Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, No. 1

1

ЯНВАРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-00325 Подписано к печати 24/I 1957 г. **Формат бум.** $70 \times 108^{1}/_{16}$. **Бум. л. 4**
Печ. л. 10,96 Уч.-изд. листов 11,6 Зак. 1060 Тираж 3625 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва. Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

1127 h

С. З. МАКАРОВ и Л. В. ЛАДЕЙНОВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 12. ТРОЙНАЯ СИСТЕМА $Zn(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

Подавляющее большинство методов получения перекиси цинка связано с применением гидроокиси цинка и перекиси водорода. Однако процесс взаимодействия этих веществ нельзя считать простым, так как при этом образуются многочисленные соединения, состав и природа которых остаются еще недостаточно ясными. Впервые перекись цинка получена Тенаром в 1818 г. растворением на холоду окиси цинка в смеси HCl и H_2O_2 с последующей обработкой раствора едкой щелочью [1]. Но уже в другой работе [2] перекись цинка состава Zn_2O_3 была получена при действии водных растворов H_2O_2 на $Zn(OH)_2$.

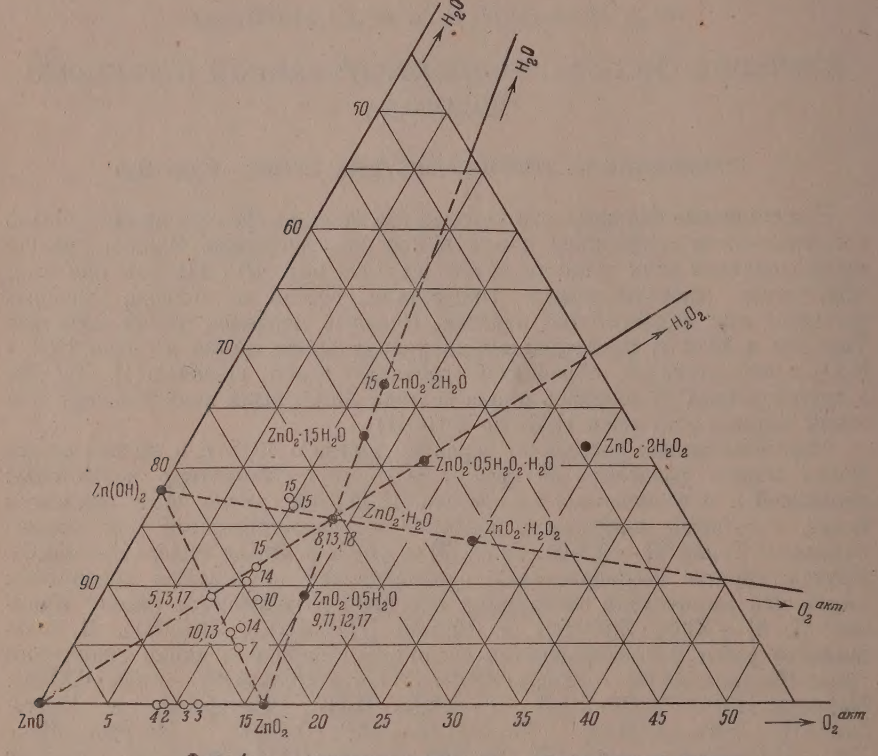
Многочисленные работы по перекиси цинка с 1818 г. и по настоящее время можно разделить на несколько групп по характеру получаемых перекисей и истолкованию их состава. К первой группе работ относятся такие, в которых получаемые соединения рассматриваются как чистые перекиси: Тенар [2] — Zn_2O_3, Гаасс [3] — Zn_5O_8 и Zn_3O_5; Эблер [4] — Zn_2O_5. Другая группа исследователей рассматривает перекисные соединения цинка как химические соединения перекиси и гидроокиси цинка: Курилов [5, 6] — $ZnO_2 \cdot Zn(OH)_2$ и Эйкман [7] — $3ZnO_2 \cdot Zn(OH)_2$. В большинстве работ рассматриваются соединения перекиси цинка гидратного типа: Казанецкий [8] — $3ZnO_2 \cdot 3H_2O$; Эблер и Краузе [9] — $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$; Карраско [10] — $Zn_4O_7 \cdot 2H_2O$ и $Zn_3O_5 \cdot H_2O$; Ризенфельд и Ноттебом [11] — $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$; Гонье [12] — $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$; Пьеррон [13] — $ZnO_2 \cdot H_2O$, $Zn_2O_3 \cdot H_2O$ и $Zn_3O_5 \cdot H_2O$. Телетов [14] дает более сложную формулу: $10ZnO_2 \cdot 4ZnO \cdot 5H_2O$ и $8ZnO_2 \cdot 4ZnO \cdot 7H_2O$. Де-Форкран [15, 16] перекисные соединения цинка рассматривает как безводные или гидратные формы перекиси цинка с присоединенной перекисью водорода, т. е. пергидратного или, более точно, гидратно-пергидратного типа: $Zn_3O_3 \cdot 2H_2O_2$, $Zn_4O_4 \cdot H_2O \cdot 3H_2O_2$, $ZnO \cdot H_2O \cdot H_2O_2$, $Zn_3O_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O_2$. В более поздних работах, относящихся к 1917, 1946 и 1950 гг., Сёстром [17], Молес [18] и Пьеррон [19] предлагают гидроперекисную структуру перекиси цинка типа $Zn(OOH) \cdot (OH)$.

Таким образом, в отношении химического состава перекисных соединений цинка нет достаточной определенности и, если попытаться изобразить имеющиеся в литературе данные в фазовой диаграмме ZnO — H_2O — — $O_{2\,акт}$ (фиг. 1), то обнаруживается ряд интересных моментов. По линии ZnO_2 — H_2O занимают вполне определенные места фигуративные точки $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$, $ZnO_2 \cdot H_2O$ и $ZnO_2 \cdot 2H_2O$, вероятность состава которых весьма значительна. Точно так же не исключена возможность представления некоторых соединений, как $ZnO \cdot 0{,}5H_2O_2$ и $ZnO \cdot H_2O_2$ (или $ZnO_2 \cdot H_2O$). Однако поведение такого типа соединений при нагревании указывает на более сложную природу перекисных соединений цинка, что дает основание рассматривать их как соединения гидроперекисного типа.

В работе Шехтер и Клейнберга [20] за 1954 г. безводная перекись цинка — ZnO_2 синтезируется при проведении обменной реакции с $Zn(NO_3)_2$ и KO_2 в жидком аммиаке по уравнению:

$$Zn(NO_3)_2 + 2KO_2 \rightarrow Zn(O_2)_2 + 2KNO_3 \rightarrow ZnO_2 + O_2 + 2KNO_3.$$

Однако никаких данных, подтверждающих действительный состав образующейся перекиси цинка, не приводится.



Фиг. 1. ○ — опытные данные; ● — литературные данные

Самым замечательным во всех приведенных работах является отсутствие систематических исследований методами физико-химического анализа. Широкое применение препаративных методов синтеза, вероятно, и вызвало столь значительное разнообразие составов, приписываемых перекисям цинка. Диаграмма (фиг. 1) дает некоторое основание утверждать, что весьма многие соединения, описываемые в литературе, можно рассматривать как механические смеси двух или трех соединений в области диаграммы: $ZnO — Zn(OH)_2 — ZnO_2 \cdot H_2O — ZnO_2$. В связи с такой неопределенностью в отношении перекисных соединений цинка, как наиболее типичного представителя подгруппы группы II периодической системы элементов Менделеева, нами и было начато изучение перекисных соединений цинка, как фаз в системе $Zn(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Методика работы

Исследование системы $Zn(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ производилось методом растворимости. Применялась чистая гидроокись цинка, приготовленная из растворов азотнокислого цинка и аммиака, и перекись водорода,

освобожденная от примесей и стабилизаторов вакуумперегонкой. Термостатом служил 12-*л* сосуд Дьюара, в асбестовую подушку которого помещался второй, 0,5-*л* сосуд Дьюара. В работе обеспечивалось постоянство температуры в пределах ± 0,5°. Для охлаждения до 0° в малый сосуд вносился измельченный лед, для —10° смесь из KCl и льда и для —20° смесь из NaCl и льда.

До проведения опыта гидроокись цинка и раствор перекиси водорода охлаждались до нужной температуры, а затем гидроокись цинка перемешивалась в обычных сосудах для растворимости с перекисью водорода в течение определенного промежутка времени, которое соответствовало наступлению состояния равновесия. Предварительно определялось время, необходимое для установления равновесия по постоянству содержания активного кислорода в жидкой фазе и остатке. Было установлено, что при 0, —10, —20° необходимо 2 *ч* перемешивания, а для 20 и 30°—1,5 *ч*. Отбор пробы производился прибором, состоящим из воронки со стеклянным фильтром № 3 и пробирки с отводной трубкой для жидкой фазы. Прибор для отбора проб также термостатировался в сосуде Дьюара. Остаток и жидкая фаза анализировались на содержание активного кислорода и окиси цинка. Активный кислород определялся титрованием 0,1 *N* раствором $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4. Окись цинка в остатке определялась осаждением в виде цинкаммонийфосфата с дальнейшим прокаливанием до пирофосфата цинка. Содержание ZnO в жидкой фазе вследствие малой ее растворимости определялось колориметрически [21] с дитизоном электрофотоколориметром ФЭК-2.

2. Данные изотерм растворимости тройной системы $Zn(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$

Изучение тройной системы $Zn(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ было проведено в интервале температур от 30 до —20° изотермами: 30, 20, 0, —10, —20°.

Следует отметить, что часть лучей остатков, проведенных через фигуративные точки по данным анализа, недостаточно точно сходятся в точке, определяющей на диаграмме состав твердой фазы. Часть лучей отклоняется вследствие частичного разложения остатка или жидкой фазы. В целях уменьшения возможных погрешностей в определении истинного состава твердых фаз в работе были использованы дополнительные диаграммы $ZnO - H_2O_2$ в жидкой фазе, которые более надежно определяют число и пределы существования каждой твердой фазы в системе. Состав переходных точек находился, в основном, по положению максимальных точек кривой растворимости диаграммы $ZnO - H_2O_2$.

Таблица 1

Твердые фазы системы при 30°

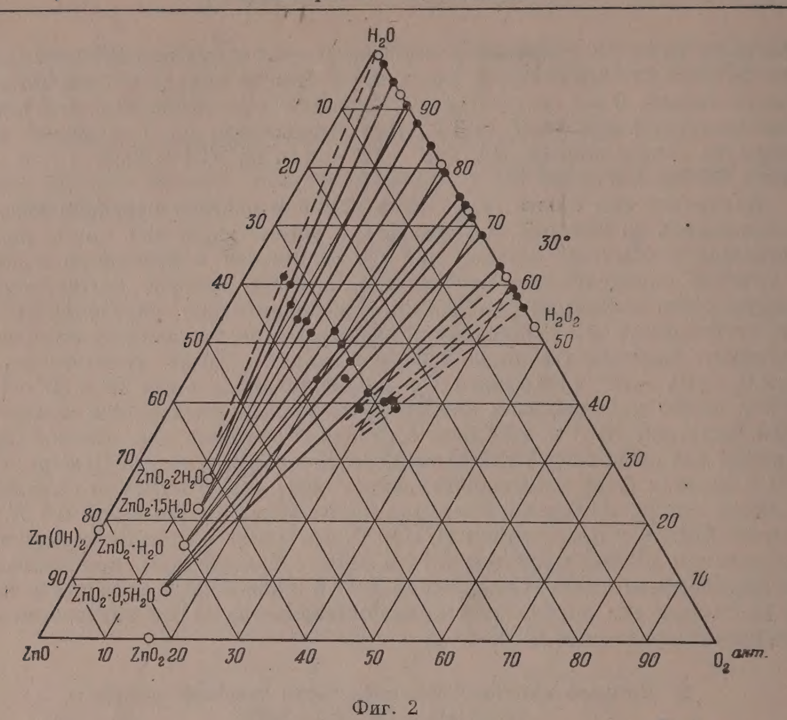
Твердая фаза	Нижний предел H_2O_2 в %	Верхний предел H_2O_2 в %
$Zn(OH)_2$	0,00	1,92
$ZnO_2 \cdot 2H_2O$	1,92	15,68
$ZnO_2 \cdot 1,5H_2O$	15,68	41,40
$ZnO_2 \cdot H_2O$	41,40	58,33
$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$	58,33	82,52
ZnO_2 (неуст.)	82,52	>93,23

Изотерма 30° изучена от 0,00 до 93,23% H_2O_2 в жидкой фазе.

Как видно из диаграммы, в треугольной системе координат (фиг. 2) и кривой растворимости (фиг. 3) при 30° можно предположить наличие шести твердых фаз в соответствующих пределах концентраций H_2O_2 (табл. 1 и 2).

При положительных температурах твердые фазы хорошо формируются и сравнительно легко отделяются от маточной жидкости.

Изотерма 20° изучена в пределах от 0,00 до 88,68% H_2O_2 в жидкой фазе. Данные исследования представлены в табл. 3, 4 и графиками фиг. 4, 5. При 20° можно предполагать существование шести твердых фаз.

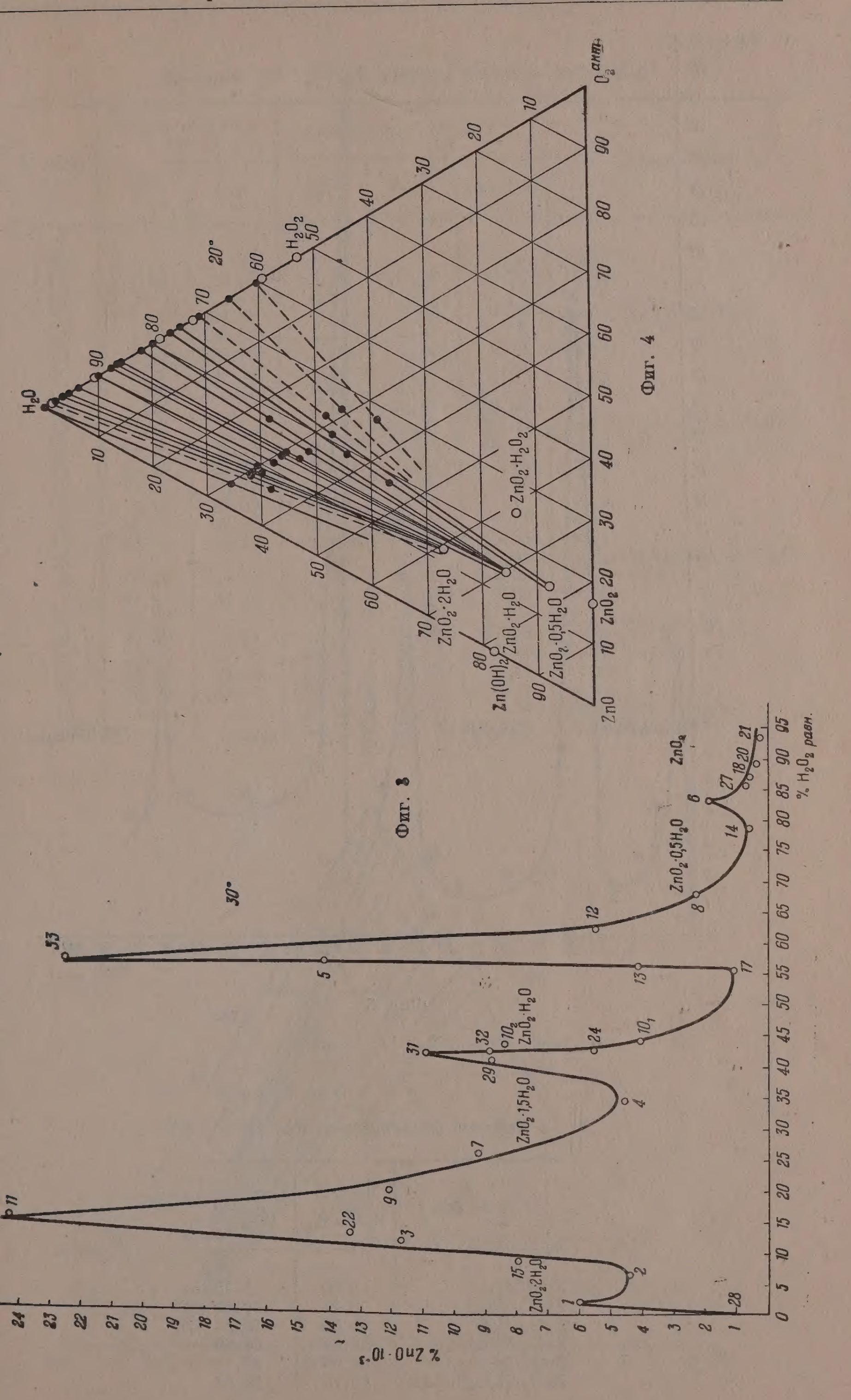


Фиг. 2

Таблица 2

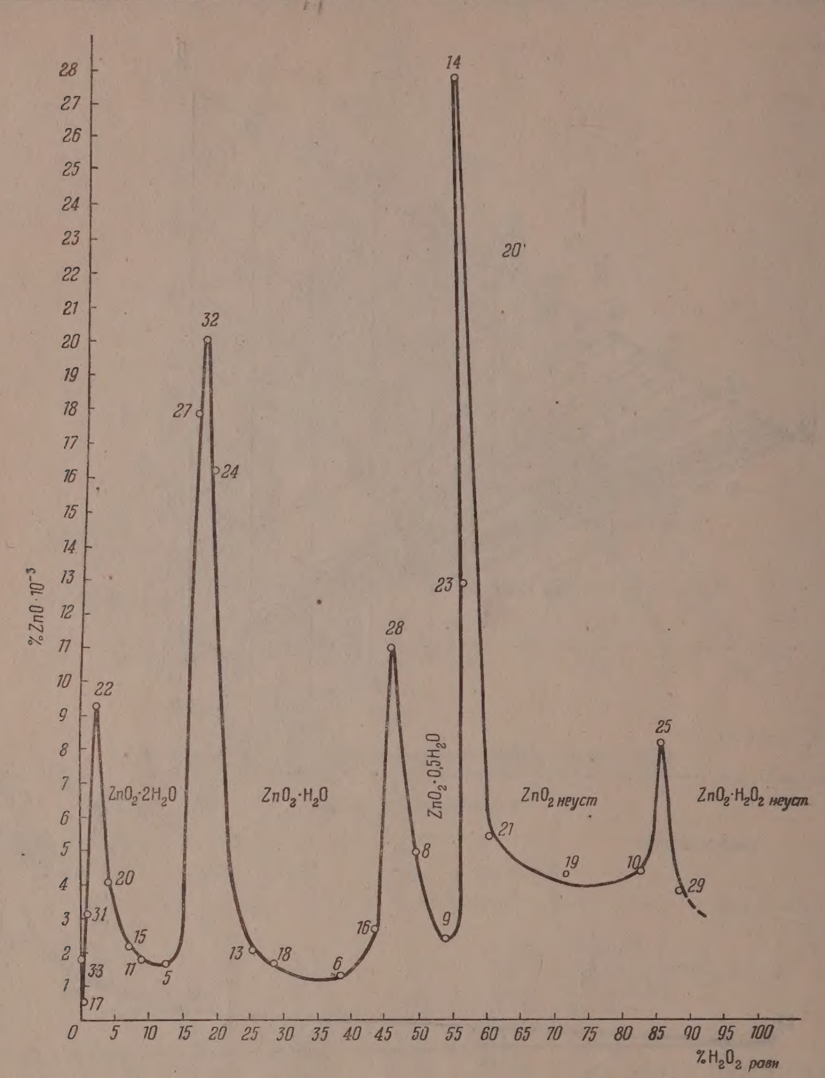
Изотерма 30° тройной системы $Zn(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

№ опыта	Состав остатка в вес. %		Состав жидкой фазы в %			Твердая фаза
	$O_2^{акт}$	ZnO	$O_2^{акт}$	H_2O_2	$ZnO \cdot 10^{-3}$	
28	—	—	—	—	1,03	$Zn(OH)_2$
1	6,07	32,94	0,90	1,92	6,08	$Zn(OH)_2 + ZnO_2 \cdot 2H_2O$
2	7,73	32,37	2,95	6,27	4,28	$ZnO_2 \cdot 2H_2O$
15	—	—	3,95	8,45	8,13	То же
3	9,42	34,16	5,56	11,83	10,68	» »
22	—	—	6,31	13,43	12,10	» »
11	10,81	32,65	7,38	15,68	24,30	$ZnO_2 \cdot 2H_2O + ZnO_2 \cdot 1,5H_2O$
9	11,83	34,25	9,36	19,89	12,18	$ZnO_2 \cdot 1,5H_2O$
7	12,86	33,45	12,25	26,09	9,42	То же
4	14,84	33,59	16,28	34,60	4,68	» »
29	—	—	19,16	40,74	8,90	» »
31	—	—	—	—	—	$ZnO_2 \cdot 1,5H_2O + ZnO_2 \cdot H_2O$
32	—	—	19,92	42,18	8,93	$ZnO_2 \cdot H_2O$
25	—	—	20,21	43,00	5,70	То же
10	18,06	29,90	20,80	44,18	4,10	» »
26	20,20	30,02	25,35	53,65	—	» »
17	21,94	—	26,01	55,27	1,15	» »
13	—	—	26,20	55,77	4,25	» »
5	19,59	36,10	26,89	57,16	14,25	» »
33	—	—	27,46	58,33	22,58	$ZnO_2 \cdot H_2O + ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$
12	22,82	30,00	28,81	62,25	5,57	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$
8	23,39	32,66	31,74	67,51	2,43	То же
14	28,09	29,99	36,92	78,61	0,78	» »
6	27,90	32,50	38,53	82,52	1,98	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O + ZnO_2$
27	—	—	40,09	85,31	0,77	ZnO_2 (неуст.)
18	31,56	28,49	40,89	86,98	0,75	То же
20	32,37	27,34	41,61	88,45	0,53	» »
21	34,70	27,45	43,80	93,23	0,78	» »


H₂O
H₂O₂
20°
ZnO₂·H₂O₂
ZnO₂·2H₂O
ZnO₂·H₂O
ZnO₂·0,5H₂O
Zn(OH)₂
ZnO₂
ZnO
30°
% ZnO·10⁻²
% H₂O₂ равн.
ZnO₂·2H₂O
ZnO₂·1,5H₂O
ZnO₂·H₂O
ZnO₂·0,5H₂O
ZnO₂

Фиг. 4

Фиг. 3



Фиг. 5

Таблица 3

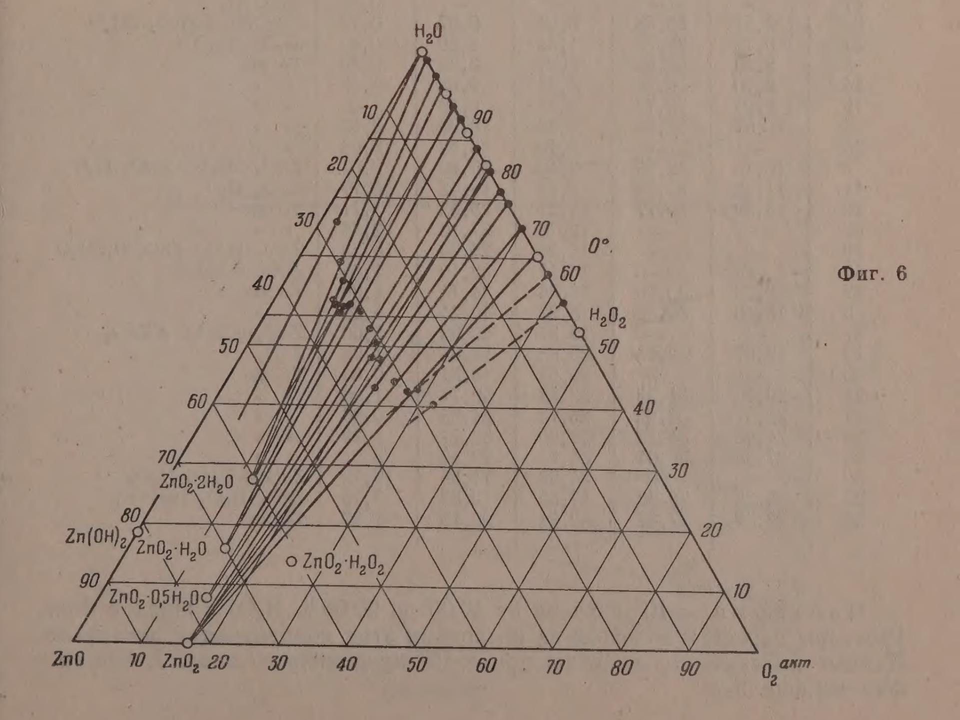
Твердые фазы системы при 20°

Твердая фаза	Нижний предел H_2O_2 в %	Верхний предел H_2O_2 в %
$Zn\cdot(OH)_2$	0,00	3,48
$ZnO_2\cdot 2H_2O$	3,48	19,00
$ZnO_2\cdot H_2O$	19,00	46,54
$ZnO_2\cdot 0,5H_2O$	46,54	57,98
ZnO_2 (неуст.)	57,98	86,15
$ZnO_2\cdot H_2O_2$(неуст.)	86,15	$>$88,68

Таблица 4

Изотерма 20° тройной системы $Zn(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

№ опыта	Состав остатка в вес. %		Состав жидкой фазы в %			Твердая фаза
	$O_2^{акт}$	ZnO	$O_2^{акт}$	H_2O_2	$ZnO \cdot 10^{-2}$	
33	—	—	—	—	1,80	$Zn(OH)_2$
17	4,80	29,08	0,21	0,45	0,52	То же
31	—	—	0,79	1,67	3,13	» »
22	7,11	34,99	1,64	3,48	9,30	$Zn(OH)_2+ZnO_2 \cdot 2H_2O$
20	7,23	30,67	2,22	4,72	4,18	$ZnO_2 \cdot 2H_2O$
15	8,03	30,10	3,56	7,62	2,19	То же
11	8,69	31,11	4,34	9,23	1,87	» »
5	9,70	29,89	6,09	12,94	1,72	» »
27	—	—	8,56	18,19	17,86	» »
32	—	—	—	~19,00	~20,00	$ZnO_2 \cdot 2H_2O+ZnO_2 \cdot H_2O$
24	11,26	31,10	10,07	21,43	16,23	$ZnO_2 \cdot H_2O$
13	13,84	30,52	12,24	26,04	2,14	То же
18	14,36	30,32	13,27	28,20	1,62	» »
7	14,12	32,55	14,87	31,64	—	» »
6	16,43	32,05	18,01	38,30	1,13	» »
16	18,73	23,22	20,65	43,86	2,53	» »
28	—	—	21,88	46,54	10,94	$ZnO_2 \cdot H_2O+ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$
8	19,68	36,13	23,83	50,66	4,29	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$
9	21,85	31,43	25,41	54,00	2,37	То же
23	20,69	—	27,20	57,50	12,90	» »
14	22,80	26,91	27,33	57,98	27,78	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O+ZnO_2$
21	23,66	27,78	28,38	60,29	5,42	ZnO_2 (неуст.)
19	26,81	28,40	34,06	72,35	4,23	То же
10	28,06	33,77	39,09	83,07	4,44	» »
25	—	—	40,56	86,15	8,31	$ZnO_2+ZnO_2 \cdot H_2O_2$
29	—	—	41,75	88,68	3,84	$ZnO_2 \cdot H_2O_2$ (неуст.)



Фиг. 6

Изотерма 0° была изучена в пределах от 0,00 до 90,15% H_2O_2 в жидкой фазе. Данные систематического исследования изотермы 0° сведены в табл. 5 и 6 и представлены графиками (фиг. 6 и 7).

Таблица 5

Твердые фазы системы при 0°

Твердая фаза	Нижний предел H_2O_2 в %	Верхний предел H_2O_2 в %
$Zn(OH)_2$	0,00	0,07
$ZnO_2 \cdot 2H_2O$	0,07	15,09
$ZnO_2 \cdot H_2O$	15,09	28,34
$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$	28,34	40,93
ZnO_2	40,93	74,38
$ZnO_2 \cdot H_2O_2$ (неуст.)	74,38	>90,15

Таблица 7

Твердые фазы системы при —10°

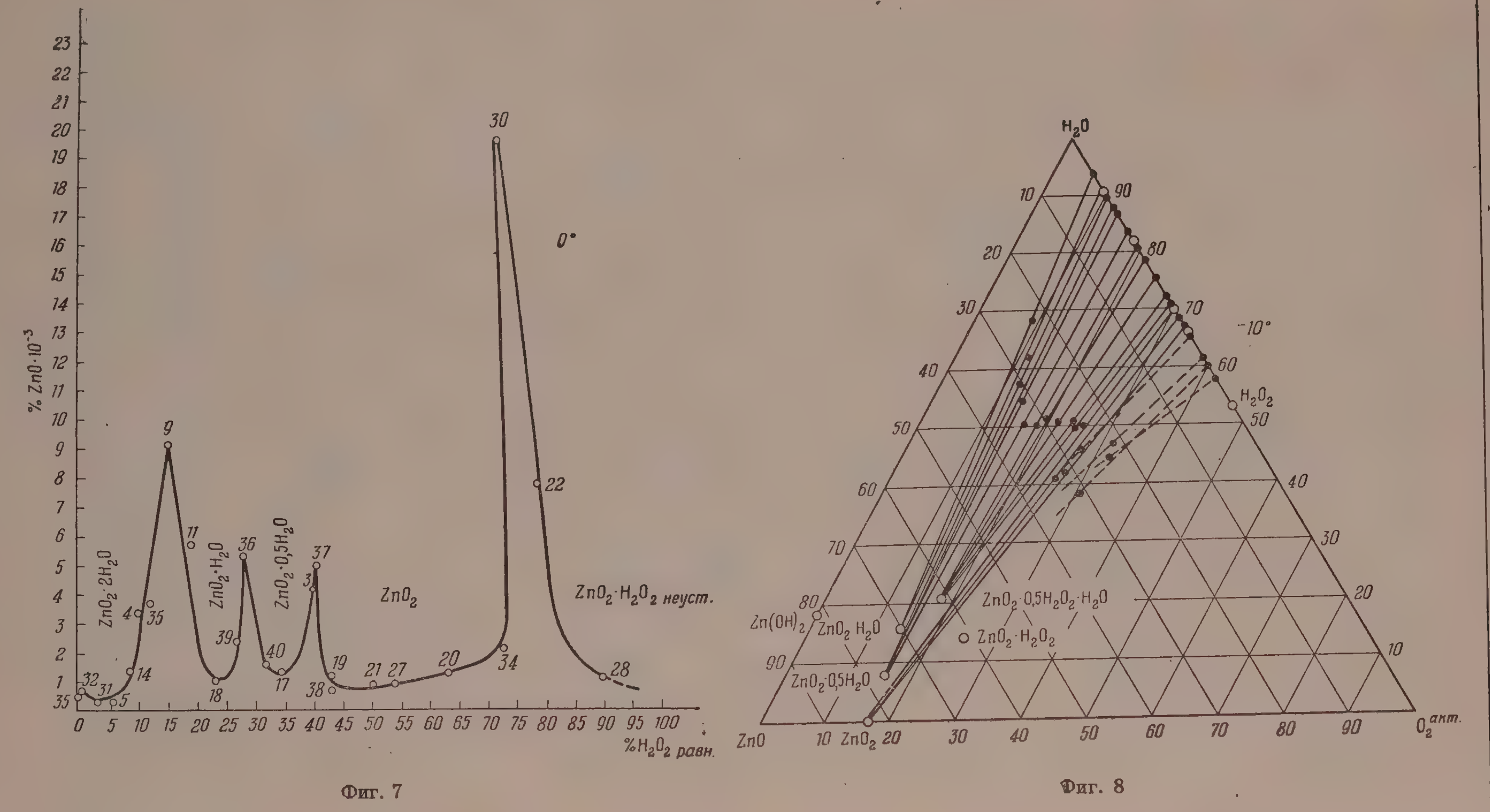
Твердая фаза	Нижний предел H_2O_2 в %	Верхний предел H_2O_2 в %
$Zn_2O \cdot H_2O$	<13,80	20,43
$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$	20,43	38,69
$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O_2 \cdot H_2O$	38,69	62,32
ZnO_2	62,32	72,65
$ZnO_2 \cdot H_2O_2$(неуст.)	72,65	>89,18

Таблица 6

Изотерма 0° тройной системы $Zn(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

№ опыта	Состав остатка в вес. %		Состав жидкой фазы в %			Твердая фаза
	$O_2^{акт}$	ZnO	$O_2^{акт}$	H_2O_2	$ZnO \cdot 10^{-3}$	
41	—	—	—	—	0,63	$Zn(OH)_2$
32	2,51	26,68	0,04	0,07	0,74	$Zn(OH)_2 + ZnO_2 \cdot 2H_2O$
31	6,78	29,36	1,61	3,50	0,44	$ZnO_2 \cdot 2H_2O$
5	8,99	33,84	2,94	6,25	0,39	То же
14	8,70	30,96	4,27	9,08	1,43	» »
16	9,04	33,73	4,37	9,29	—	» »
4	10,67	33,38	4,86	10,36	3,42	» »
35	—	—	6,10	13,96	3,66	» »
9	10,75	32,28	7,10	15,09	9,01	$ZnO_2 \cdot 2H_2O + ZnO_2 \cdot H_2O$
11	11,32	31,74	9,14	19,42	5,77	$ZnO_2 \cdot H_2O$
18	13,39	30,77	11,21	23,83	1,11	То же
39	—	—	12,78	27,16	2,36	» »
36	—	—	13,23	28,34	5,23	$ZnO_2 \cdot H_2O + ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$
40	—	—	15,11	32,10	1,65	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$
17	16,29	30,59	16,34	34,74	1,29	То же
3	18,40	30,52	18,92	40,24	4,29	» »
37	—	—	19,37	40,93	5,00	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O + ZnO_2$
19	19,07	32,43	20,53	43,65	1,98	ZnO_2
38	—	—	20,61	43,81	0,63	То же
21	20,73	31,38	23,88	50,77	1,06	» »
27	22,37	34,42	25,72	54,83	0,86	» »
20	24,63	31,24	29,90	63,77	1,29	» »
34	27,38	30,64	34,72	73,82	2,01	» »
30	—	—	34,98	74,38	19,72	$ZnO_2 + ZnO_2 \cdot H_2O_2$
22	28,22	28,62	37,55	79,83	7,76	$ZnO_2 \cdot H_2O_2$ (неуст.)
28	32,38	27,36	42,34	90,15	1,05	То же

Изотерма —10° изучена от 16,00 до 90,00% H_2O_2 в жидкой фазе. Растворы перекиси водорода за пределами этих концентраций замерзают. Данные по изучению системы при —10° представлены табл. 7, 8 и графиками фиг. 8, 9.


% ZnO·10⁻³
% H2O2 равн.
0°
ZnO2·2H2O
ZnO2·H2O
ZnO2·0,5H2O
ZnO2
ZnO2·H2O2 неуст.
H2O
ZnO
O2 акт.
H2O2
-10°
ZnO2·0,5H2O2·H2O
ZnO2·H2O2
Zn(OH)2
ZnO2 H2O
ZnO2·0,5H2O
ZnO2

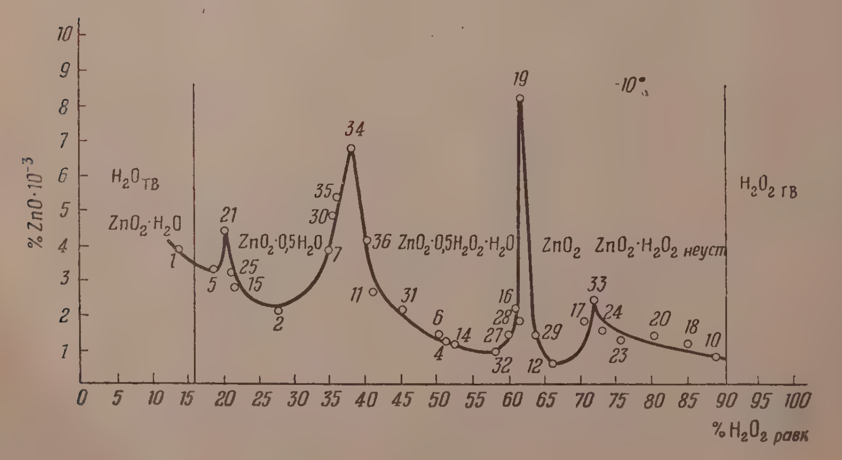
Фиг. 7

Фиг. 8

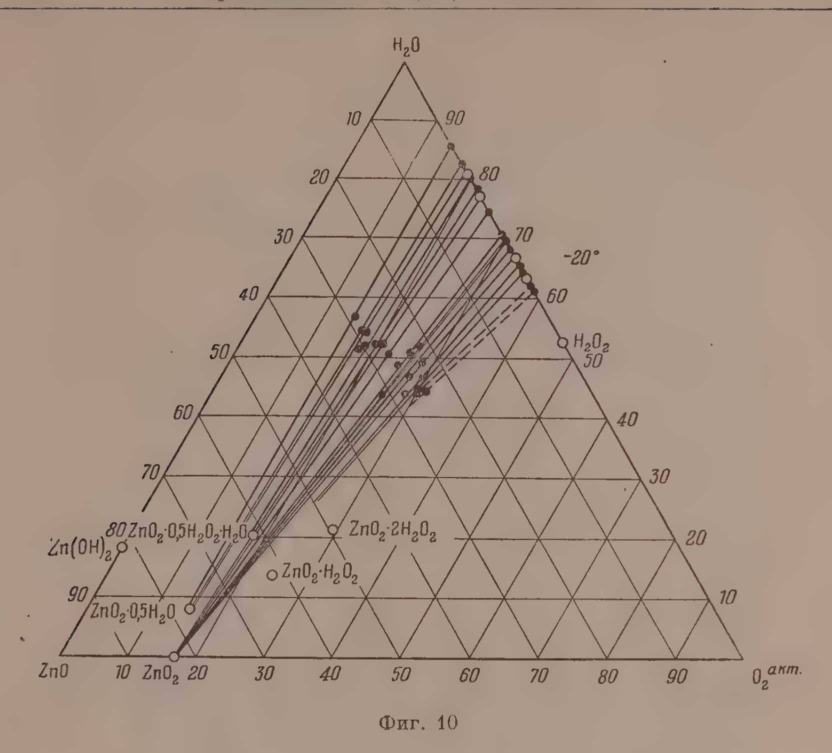
Таблица 8

Изотерма—10° тройной системы $Zn(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

№ опыта	Состав остатка в вес. %		Состав жидкой фазы в %			Твердая фаза
	$O_2^{акт}$	ZnO	$O_2^{акт}$	H_2O_2	$O\cdot10^{-3}$	
1	9,31	22,51	6,50	13,80	3,89	$ZnO_2\cdot H_2O$
5	11,43	26,89	8,96	19,04	3,30	То же
21	—	—	9,60	20,43	4,37	$ZnO_2\cdot H_2O+ZnO_2\cdot 0,5H_2O$
25	—	—	10,14	21,54	3,22	$ZnO_2\cdot 0,5H_2O$
15	12,66	30,18	10,55	22,43	2,75	То же
13	13,74	31,81	12,17	25,72	—	» »
2	14,75	31,32	13,33	28,30	2,16	» »
7	16,42	33,02	16,57	35,21	3,84	» »
30	—	—	16,66	35,48	4,80	» »
35	—	—	17,12	36,37	5,30	» »
34	—	—	18,00	38,69	6,61	$ZnO_2\cdot 0,5H_2O+ZnO_2\cdot$ $\cdot 0,5H_2O_2\cdot H_2O$
36	—	—	19,15	40,67	4,10	$ZnO_2\cdot 0,5H_2O_2\cdot H_2O$
11	18,38	31,18	19,59	41,62	2,60	То же
31	—	—	21,25	45,22	2,10	» »
3	19,42	29,12	21,59	45,66	—	» »
6	—	—	23,89	50,74	1,49	» »
4	—	—	24,31	51,62	1,23	» »
14	21,48	27,33	24,71	52,43	1,12	» »
32	—	—	27,55	58,51	0,91	» »
9	23,57	25,77	27,70	58,85	—	» »
28	—	—	28,80	61,38	1,87	» »
27	—	—	29,10	61,89	1,86	» »
16	24,37	26,88	29,18	61,93	2,05	» »
19	23,93	27,48	29,34	62,32	8,03	$ZnO_2\cdot 0,5H_2O_2\cdot H_2O+ZnO_2$
29	25,52	24,49	30,16	64,41	1,40	ZnO_2
12	25,79	33,67	31,44	66,68	0,62	То же
17	26,43	31,12	33,36	70,83	1,84	» »
33	—	—	34,20	72,65	2,30	$ZnO_2+ZnO_2\cdot H_2O_2$
24	27,15	27,13	34,31	72,90	1,55	$ZnO_2\cdot H_2O_2$ (неуст.)
23	—	—	35,54	75,52	1,12	То же
20	31,92	21,49	38,53	80,48	1,41	» »
18	30,58	31,06	40,16	85,32	1,20	» »
10	32,24	23,15	42,02	89,18	0,77	» »



Фиг. 9



Фиг. 10

Состав твердой фазы первой ветви изотермы (фиг. 8) графическим путем по методу «остатков» не может быть точно определен, так как луч, соединяющий фигуративные точки жидкой фазы и остатка для опыта 1, пересекается под острым углом с линией составов ZnO_2, $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$, $ZnO_2 \cdot H_2O$. Твердая фаза $ZnO_2 \cdot H_2O$ вследствие этого установлена как предельно возможная, учитывая данные диаграммы фиг. 9. В области кон-

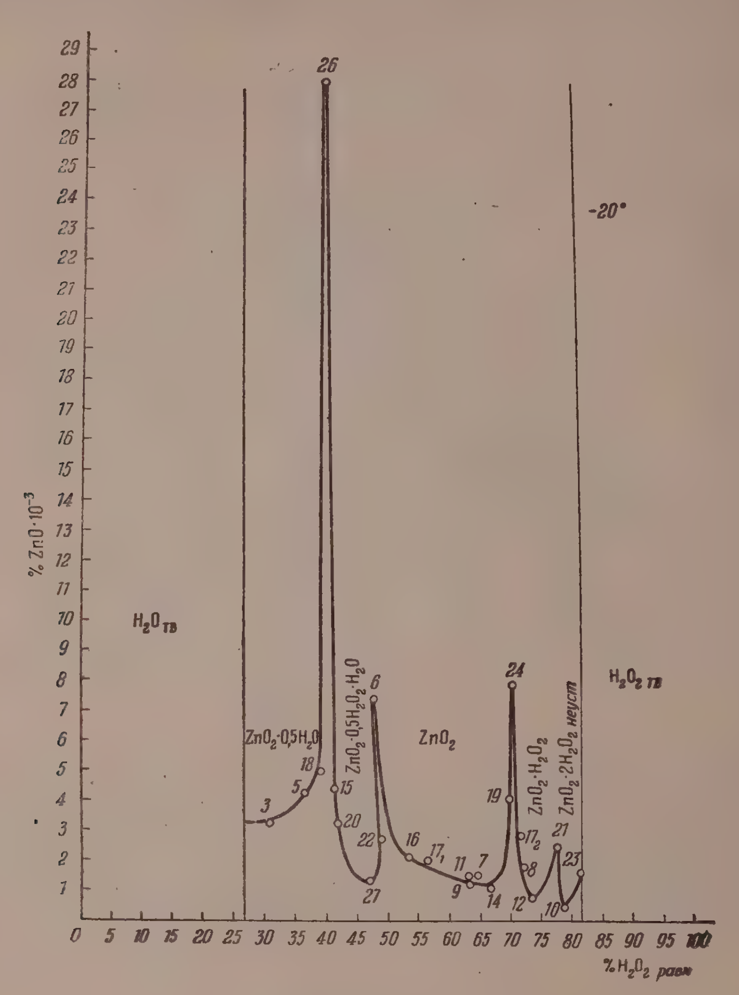
Таблица 9

Твердые фазы системы при —20°

Твердая фаза	Нижний предел H_2O_2 в %	Верхний предел H_2O_2 в %
$ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$	<30,00	40,23
$ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot H_2O$	40,23	48,03
ZnO_2	48,03	70,78
$ZnO_2 \cdot H_2O_2$ (неуст.)	70,78	77,55
$ZnO_2 \cdot 2H_2O_2$ (неуст.)	77,55	>81,66

центраций H_2O_2 от 13,80 до 20,43%, близких к замерзанию, жидкие фазы характеризуются повышенной вязкостью, затрудняющей отбор проб для исследования.

Изотерма —20° изучена при содержании H_2O_2 в жидкой фазе от 26,00 до 83,00%, ибо более слабые и более концентрированные растворы замерзают. Данные исследования сведены в табл. 9 и 10 и представлены графиками фиг. 10 и 11.

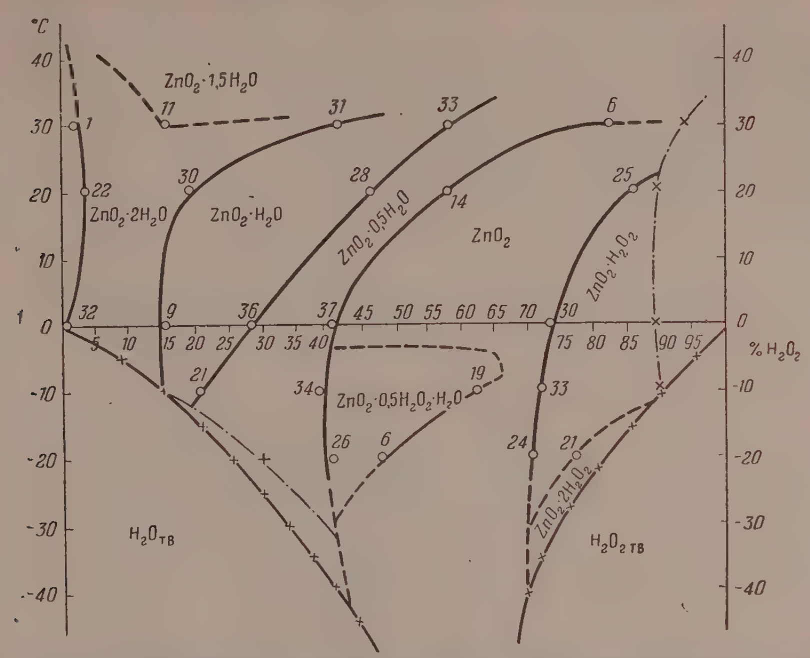


Фиг. 11

Состав первой твердой фазы при —20°, установленной по совокупности данных диаграмм фиг. 9 и 10, может быть принят, как $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$.

3. Политерма растворимости тройной системы $Zn(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$

В результате изучения изотерм 30, 20, 0, —10, —20° был выявлен состав ряда переходных точек, отвечающих существованию двух твердых фаз в условиях равновесия. Данные состава жидких фаз для переходных точек собраны в табл. 11 и нанесены на диаграмму в прямоугольной системе координат (фиг. 12), где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — содержание H_2O_2 в жидкой фазе в весовых процентах. Политермическая диаграмма определяет положения 11 полей, отвечающих условиям существования твердых фаз: льда, перекиси водорода: $ZnO_2 \cdot 2H_2O$; $ZnO_2 \cdot 1{,}5H_2O$; $ZnO_2 \cdot H_2O$; $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$; ZnO_2; $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot H_2O$; $ZnO_2 \cdot H_2O_2$ и $ZnO_2 \cdot 2H_2O_2$.



Фиг. 12. — определенная граница поля; — — — неопределенная граница поля; —.—.— предельная граница изучения системы; —×—×— граница поля льда и твердой H_2O_2

Таблица 10

Изотерма —20° тройной системы $Zn(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

№ опыта	Состав остатка в вес. %		Состав жидкой фазы в %			Твердая фаза
	$O_2^{акт}$	ZnO	$O_2^{акт}$	H_2O_2	$ZnO \cdot 10^{-[illegible]}$	
3	14,90	28,15	14,16	30,09	3,37	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$
5	17,17	28,45	17,35	36,87	4,32	То же
18	17,88	28,78	18,30	38,96	4,99	» »
26	17,88	30,64	18,92	40,23	27,80	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O + ZnO_2 \cdot 0,5H_2O_2 \cdot H_2O$
15	18,81	32,31	19,53	41,51	4,03	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O_2 \cdot H_2O$
20	18,86	29,03	19,64	41,74	3,29	То же
13	20,12	27,44	21,81	46,45	—	» »
27	—	—	22,35	47,52	1,33	» »
6	20,99	26,54	22,60	48,03	7,44	$ZnO_2 \cdot 0,5H_2O_2 \cdot H_2O + ZnO_2$
22	21,08	27,44	22,95	48,78	2,79	ZnO_2
16	22,77	26,95	25,43	54,02	2,02	То же
17	—	—	26,71	56,76	2,13	» »
11	25,82	23,21	29,69	63,43	1,50	» »
9	26,33	21,31	29,84	63,47	1,36	» »
7	24,63	30,87	30,38	64,47	1,65	» »
14	19,78	26,14	31,35	66,63	1,20	» »
19	27,55	25,37	32,89	69,86	4,07	» »
24	28,18	27,47	33,30	70,78	7,82	$ZnO_2 + ZnO_2 \cdot H_2O_2$
17	27,26	26,07	33,35	71,63	2,98	$ZnO_2 \cdot H_2O_2$ (неуст.)
8	30,91	30,48	33,74	71,71	1,88	То же
12	29,82	23,77	34,50	73,31	0,84	» »
28	28,61	27,82	34,58	73,53	—	» »
25	29,41	25,76	35,87	76,25	1,48	» »
21	29,66	26,08	36,49	77,55	2,53	$ZnO_2 \cdot H_2O_2 + ZnO_2 \cdot 2H_2O_2$
10	30,01	25,55	37,28	79,23	0,52	$ZnO_2 \cdot 2H_2O_2$ (неуст.)
23	31,43	24,54	38,27	81,66	1,62	То же

Таблица 11

Данные состава жидких фаз для переходных точек изотерм в тройной системе

Температура переходной точки в С°	№ опытов, отвечающих переходным точкам	Содержание		Твердая фаза
		H_2O_2 равн. жид. фазы в %	$ZnO\cdot10^{-3}$ в жид. фазе в %	
+30	1	1,92	6,08	$Zn(OH)_2+ZnO_2\cdot2H_2O$
	11	15,68	24,30	$ZnO_2\cdot2H_2O+ZnO_2\cdot1,5H_2O$
	31	21,40	~11,00	$ZnO_2\cdot1,5H_2O+ZnO_2\cdot H_2O$
	33	58,33	22,58	$ZnO_2\cdot H_2O+ZnO\cdot0,5H_2O$
	6	82,52	1,98	$ZnO_2\cdot0,5H_2\cdot O+ZnO_2$
+20	22	3,48	9,30	$Zn(OH)_2+ZnO_2\cdot2H_2O$
	32	~19,00	~20,00	$ZnO_2\cdot2H_2O+ZnO_2\cdot H_2O$
	28	46,54	10,94	$ZnO_2\cdot H_2O+ZnO_2\cdot0,5H_2O$
	14	57,98	27,78	$ZnO_2\cdot0,5H_2O+ZnO_2$
	25	86,15	8,31	$ZnO_2+ZnO_2\cdot H_2O_2$
0	32	0,07	0,74	$Zn(OH)_2+ZnO_2\cdot2H_2O$
	9	15,09	9,01	$ZnO_2\cdot2H_2O+ZnO_2\cdot H_2O$
	36	28,34	5,23	$ZnO_2\cdot H_2O+ZnO_2\cdot0,5H_2O$
	37	40,93	5,00	$ZnO_2\cdot0,5H_2O+ZnO_2$
	30	74,38	19,72	$ZnO_2+ZnO_2\cdot H_2O_2$
—10	21	20,43	4,37	$ZnO_2\cdot H_2O+ZnO_2\cdot0,5H_2O$
	34	38,69	6,61	$ZnO_2\cdot0,5H_2O+ZnO_2\cdot0,5H_2O_2\cdot H_2O$
	19	62,32	8,03	$ZnO_2\cdot0,5H_2O_2\cdot H_2O+ZnO_2$
	33	72,65	2,30	$ZnO_2+ZnO_2\cdot H_2O_2$
—20	26	40,23	27,80	$ZnO_2\cdot0,5H_2O+ZnO_2\cdot0,5H_2O_2\cdot H_2O$
	6	48,03	7,44	$ZnO_2\cdot0,5H_2O_2\cdot H_2O+ZnO_2$
	24	70,78	7,82	$ZnO_2+ZnO_2\cdot H_2O_2$
	21	77,55	2,53	$ZnO_2\cdot H_2O_2+ZnO_2\cdot2H_2O_2$

ВЫВОДЫ

1. Методом растворимости изучена система $Zn(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ при 30, 20, 0, —10 и —20°.

2. Истинный состав и последовательность изменения твердых фаз в системе $Zn(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ устанавливаются из совокупности рассмотрения данных диаграмм: $ZnO — H_2O — {}^1/_2O_2$ и $ZnO — H_2O_2$ в жидкой фазе.

3. В интервале температур от 30 до —20° в системе $Zn(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ можно наметить существование следующих твердых фаз:

а) ряда гидратных форм перекиси цинка:

$$ZnO_2\cdot2H_2O;\ ZnO_2\cdot1,5H_2O;\ ZnO_2\cdot H_2O;\ ZnO_2\cdot0,5H_2O;$$

б) безводной перекиси цинка ZnO_2;

в) моногидрата полупергидрата перекиси цинка:

$$ZnO_2\cdot0,5H_2O_2\cdot H_2O;$$

г) пергидратных форм перекиси цинка:

$$ZnO_2\cdot H_2O_2,\ ZnO_2\cdot2H_2O_2.$$

4. Сопоставление данных, найденных при изучении системы $Zn(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$, в интервале температур от 30 до 20°, с литературными данными (фиг. 1) показывает, что подавляющее большинство ранее указываемых перекисных соединений цинка является, по-видимому, механическими смесями.

5. Построена политермическая диаграмма растворимости тройной системы $Zn(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$, позволяющая определять границы существования твердых фаз системы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
25. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Thenard, Ann. chim. phys. (2), **9**, 55 (1818).
2. L. Thenard, Traité de chimie, 6 Aufl. **11**, 292 (1834).
3. R. Haass, Ber. **17**, 2249 (1881).
4. E. Ebler, Z. ang. Chem. **22**, 1633 (1909).
5. В. В. Курилов, ЖРФХО, **22**, 180 (1890).
6. В. В. Курилов, Ann. chim. phys. (6), **23**, 429 (1891).
7. E. Eijkman, Chem. Weekbl. **2**, 295 (1905).
8. П. Казнецкий, ЖРФХО, **42**, 1452 (1910).
9. E. Ebler, R. Krause, Z. anorg, Chem. **71**, 150 (1911).
10. O. Carrasco, Gazz. **41**, 1, 16 (1911).
11. E. Riesenfeld, W. Nottebohm Z. anorg. Chem. **90**, 150 (1914).
12. M. G. Gogné, C. r. **206**, 1119 (1938).
13. M. P. Pierron, Bull. **9**, 10, 754 (1949).
14. И. С. Телетов, ЖРФХО, **43**, 131 (1911).
15. R. de Forcrand, Ann. chim. phys. (7), **27**, 63, 65, (1902).
16. R. de Forcrand, C. r. **138**, 129 (1904).
17. F. W. Sjostrom, Z. anorg. Chem. **99**, 237 (1917).
18. E. Moles, Rev. Ibys **4**, 6, I (1941).
19. M. P. Pierron, Bull. **3**, 4, 291 (1950).
20. D. L. Schechter, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3297 (1954).
21. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.— Л., 1951, стр. 338.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

К. Е. КРУГЛЯКОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА КИСЛОРОДОМ С ДОБАВКАМИ ХЛОРА В КВАРЦЕВЫХ СОСУДАХ

Среди работ по гомогенному катализу реакции окисления углеводородов несколько исследований посвящено изучению инициирующего действия добавок хлора [1—5]. Так, например, Карман [1], имея в виду получение формальдегида окислением метана, предложил добавлять хлор к газовой смеси кислорода и метана при одновременном использовании гетерогенных катализаторов (хлориды бериллия, стронция, кальция). Крешков [2] изучал окисление метана при высоких температурах смесью газообразного хлора и водяного пара также в присутствии различных гетерогенных катализаторов. При этом предполагалось, что окисление метана осуществляется за счет кислорода, образующегося по реакции

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HCl + O_2.$$

Несомненно, что следовало также выяснить вопрос о возможности инициирования процессов окисления углеводородов небольшими добавками хлора и в отсутствие заведомо катализирующих твердых поверхностей.

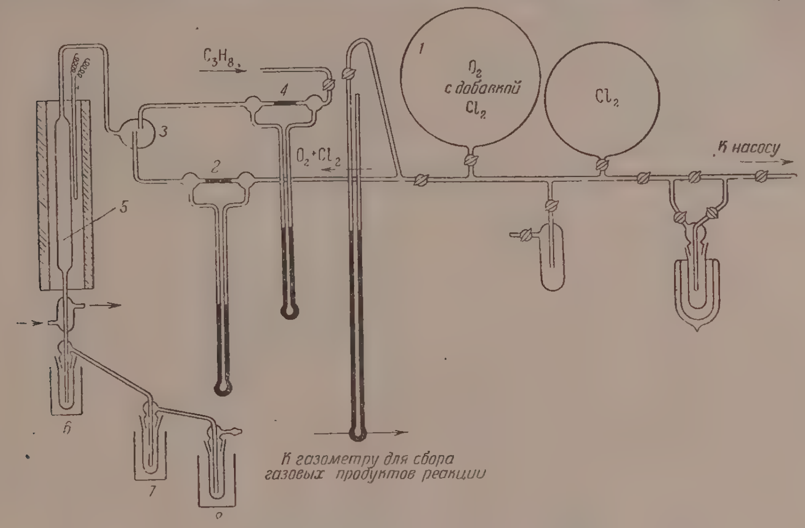
В работе Майзус и Эмануэля [3] было показано, что небольшие добавки хлора к смеси пропана и кислорода способны заметно ускорять реакцию окисления и снижать температуру проведения процесса. Наличие инициирующего действия было довольно естественным, так как атомы хлора, образующиеся в результате диссоциации молекулярного хлора на поверхности реакционного сосуда [4], неизбежно должны реагировать с молекулой углеводорода по реакции $Cl + RH \rightarrow HCl + R$, давая свободный углеводородный радикал. Этот углеводородный радикал начинает обычную цепь элементарных реакций $R + O_2 \rightarrow RO_2$, $RO_2 + RH \rightarrow \rightarrow RO_2H + R$ и т. д. При этом общая схема процесса окисления включает также реакции распада перекисного радикала RO_2 с образованием альдегидов и кетонов и реакции распада перекисей как молекулярного промежуточного продукта.

В 1952 г. Землянский, Приб и Шарыпкина [5] опубликовали результаты работы по изучению окисления метана воздухом в присутствии хлора. Они установили, что добавки хлора снижают температуру реакции окисления метана и увеличивают выход формальдегида и муравьиной кислоты. Учитывая перспективность применения добавок хлора в качестве простого способа инициирования процессов окисления углеводородов, мы решили более тщательно рассмотреть вопрос о химических возможностях инициирования хлором. Этому вопросу мы посвящаем серию статей по действию добавок хлора на реакцию окисления пропана при разных способах проведения процесса (незаполненные сосуды, сделанные из стекла различных сортов, сосуды с насадкой).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

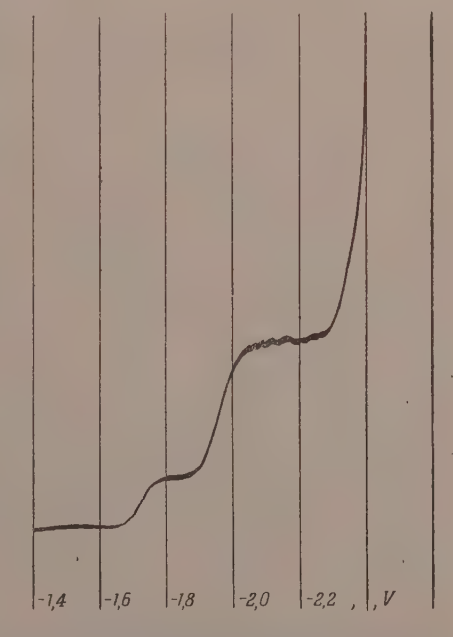
Методика

Окисление пропана кислородом с добавками хлора изучалось в струевой установке при атмосферном давлении, схема которой дана на фиг. 1.



Фиг. 1. Схема экспериментальной струевой установки

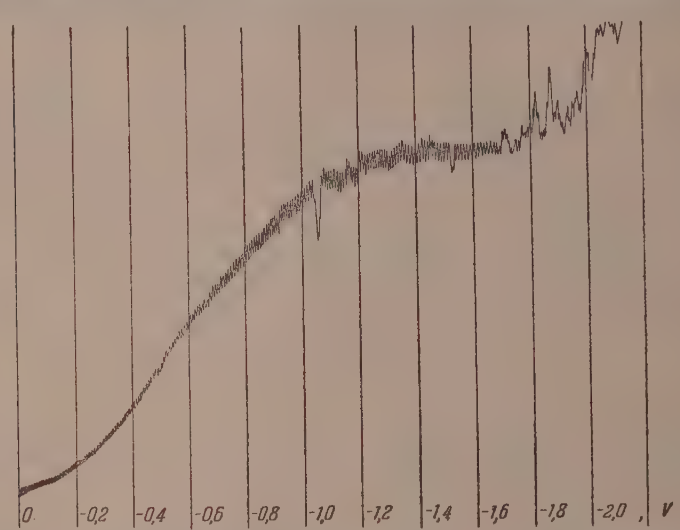
Смесь кислорода с хлором готовилась в колбе *1*, откуда через реометр *2* подавалась в смеситель *3*. Сюда же через реометр *4* поступал пропан. Равномолекулярная смесь $C_3H_8 : O_2$ из смесителя *3* поступала в реакционный сосуд *5*, который представлял собой трубку из кварцевого стекла объемом 220 *мл*. Перед началом опыта реакционный сосуд обрабатывался хромовой смесью и водяным паром. Жидкие продукты реакции конденсировались в ловушках *6, 7, 8*, охлаждаемых льдом, а газы собирались в газометре над насыщенным раствором поваренной соли. Жидкие продукты анализировались на содержание ацетальдегида, формальдегида, перекисей, органических кислот, HCl. Газовые продукты анализировались на содержание непредельных углеводородов, O_2, CO, CO_2, на приборе ВТИ.



Фиг. 2. Полярограмма реального конденсата в 0,1 *N* LiOH, полученного при окислении пропана кислородом с добавкой 1,5% хлора

Сумма карбонильных соединений определялась обычным гидроксиламиновым методом (реакция солянокислого гидроксиламина с карбонильными соединениями). Мы показали, что ошибка в определении карбонильных соединений из-за присутствия перекисей, также реагирую-

щих с солянокислым гидроксиламином, в наших условиях не превышала 3—5% от общего их содержания. Альдегиды определялись полярографически. Специальными опытами было показано, что хлор не мешает полярографическому определению альдегидов. На фиг. 2 приведена типичная полярограмма конденсата, снятая в 0,1 *N* растворе LiOH. На полярограмме отчетливо видны 2 волны: при — 1,6 V — волна, отвечающая восстановлению формальдегида и — 1,8 V — волна, отвечающая восстановлению ацетальдегида. Перекиси в этих условиях не восстанавливаются; они определялись иодометрически и полярографически. Полярографический метод использовался нами для идентификации перекисей. Полярограмма конденсата, снятая в 0,1 *N* растворе LiCl с предварительной продувкой водородом, дана на фиг. 3. Количественное содержание перекисей опре-



Фиг. 3. Полярограмма реального конденсата в 0,1 *N* LiCl, полученного при окислении пропана кислородом с добавкой 1,5% хлора

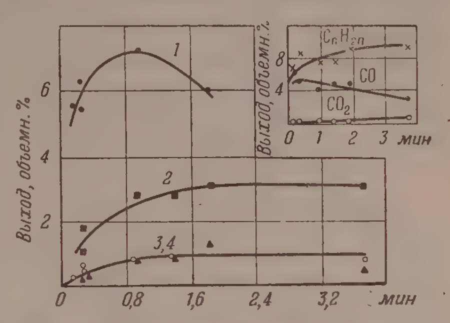
делялось иодометрически. В силу того, что при взаимодействии с хлором также происходит выделение иода, следовало оценить погрешности в определении перекисей, связанные с наличием хлора в газовой смеси. Если принять, что вся добавка хлора находится в конденсате в виде свободного хлора, то даже в этом случае мы получаем погрешность в определении перекисей в пределах 1%. Мы показали, что на самом деле, в силу большой растворимости хлора в воде и благодаря его расходованию в течение реакции, ошибка не превышает десятых долей процента. Органические кислоты определялись по разности между количеством 0,1 *N* NaOH, пошедшим на титрование всех кислот (по фенолфталеину) и количеством 0,1 *N* NaOH, пошедшим на титрование HCl (по бромфенолблау).

Результаты всех анализов выражались в количестве пропана (в процентах), необходимом для образования соответствующих продуктов окисления.

Результаты опытов

На фиг. 4 приведены кинетические кривые образования продуктов при окислении равномолекулярной смеси пропана и кислорода с добавкой 1,5% Cl_2 по объему при 310° в кварцевом сосуде без насадки. Обращает на себя внимание факт образования значительного количества перекисей (до 7%) в то время, как в условиях некатализированного окисления пропана концентрация перекисей не превышает 1% по объему. Содержание ацетальдегида, формальдегида, органических кислот и переки-

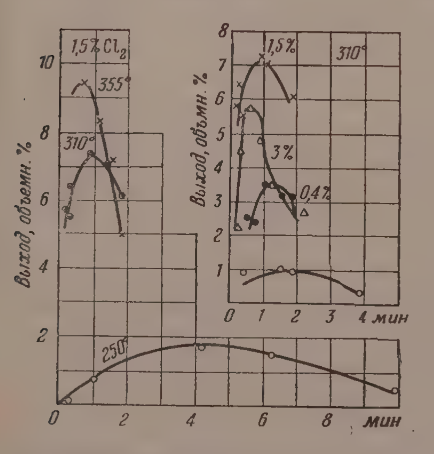
сей достигает наибольших выходов за время ~ 1 *мин*. Перекись как молекулярный промежуточный продукт далее расходуется, а ацетальдегид, формальдегид и органические кислоты сохраняют величины предельных выходов неизменными при дальнейшем ходе процесса окисления. Среди газовых продуктов реакции определяются CO_2 (до 0,5%), Co (до 4,5%); непредельные углеводороды (до 9%). Следует также подчеркнуть, что для проведения реакции окисления в незаполненном кварцевом реакционном сосуде необходимо большое время контакта, достигающее нескольких минут. Естественно, что при этом условия опытов в струевых условиях делаются сходными с условиями статической установки, так как скорость обратной диффузии реагирующей смеси превышает линейную скорость движения исходных веществ в реакционном сосуде.



Фиг. 4. Кинетические кривые образования продуктов реакции при окислении равномолекулярной смеси пропана с кислородом с добавкой 1,5% хлора (310°); *1* — перекисей; *2* — ацетальдегида; *3* — формальдегида; *4* — органических кислот [на фиг. 4 показано также изменение концентраций CO, CO_2 и непредельных углеводородов ($C_n H_{2n}$) по ходу процесса]

Мы исследовали влияние температуры и количества добавляемого хлора на процесс окисления пропана кислородом. Увеличение температуры неодинаково сказывается на продуктах реакции. На фиг. 5 показано влияние температуры и величины добавки хлора на кинетику образования перекисей. Отчетливо видно, что при повышении температуры от 250 до 355° количество перекисей в продуктах окисления заметно возрастает, а время достижения максимального значения концентрации перекисей уменьшается, т. е. кинетические кривые сдвигаются к меньшим временам контакта.

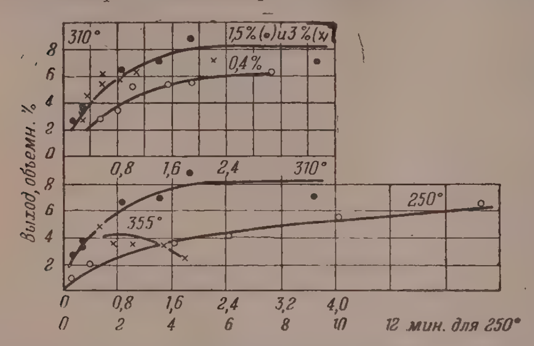
Весьма сходным образом действует увеличение добавки хлора. При изменении содержания хлора в смеси от 0 до 1,5% наблюдается сильное повышение выхода перекисей и сдвиг кинетических кривых к начальному времени реакции. Однако при дальнейшем увеличении добавки (до 3%) наблюдается некоторое уменьшение максимального выхода перекиси, хотя максимум попрежнему смещается к началу реакции. По-видимому, хлор индуцирует не только процесс образования перекиси, но и ее дальнейшие превращения. Тот факт, что повышение температуры и увеличение добавки хлора действуют в одном и том же направлении, позволяет качественно понять наличие эффекта снижения температуры проведения реакции в смесях с хлором по сравнению с некатализированным процессом окисления. Следует еще отметить, что кинетическая кривая образования перекисей в смеси без хлора была получена в опытах, проводившихся в том же реакционном сосуде, в котором проводилась реакция, катализированная хлором. Наши последующие опыты показали, что имеет



Фиг. 5. Влияние температуры и количества добавляемого хлора на выход перекисей

место определенное последействие хлора за счет обработки поверхности сосуда идущей реакцией. Поэтому выходы перекисей в как будто бы некатализированном процессе получились несколько большими, чем это имеет место в «свежих» сосудах. Однако, даже несмотря на наличие обработки сосуда, все же некатализированная реакция приводит к сравнительно невысоким выходам перекиси.

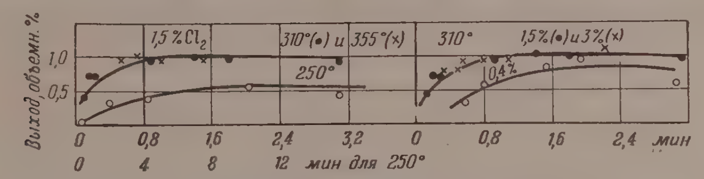
Существенно было выяснить природу перекисей, образующихся при катализированном хлором окислении пропана. Мы показали, что определяемая нами перекись представляет собой смесь гидроперекиси изопропила и перекиси водорода. При повышении температуры и изменении материала сосуда содержание перекиси водорода увеличивается. Особенно большие количества перекиси водорода характерны для незаполненных сосудов, сделанных из молибденового стекла. В данном случае мы имеем дело главным образом с гидроперекисью изопропила, а перекись водорода присутствует в сравнительно небольших количествах. Это особенно четко видно из рассмотрения полярограммы конденсата, снятого в 0,1 N растворе LiCl при предварительной продувке водородом (фиг. 3). Полученная полярограмма практически совпадает с полярограммой для чистой изопропильной перекиси, снятой Фок и Налбандяном [6]. Кроме того, природа перекиси была также выяснена опытом по разложению перекиси при помощи HBr, при этом перекись дает ацетон [6]. Опыт взаимодействия перекиси с HBr проводился следующим образом: смесь продуктов реакции подавалась из реакционного сосуда во второй кварцевый сосуд с температурой 100°. Сюда же подавался бромистый водород. В результате реакции с бромистым водородом во втором сосуде мы получили увеличение количества карбонильных соединений за счет разложения перекисей. Это увеличение должно быть отнесено за счет ацетона. На выходе из первого сосуда мы имели в продуктах 3,5% карбонильных соединений, 1,7% ацетальдегида и 2,6% перекисей. После прохождения второго сосуда сумма карбонильных соединений увеличилась до 5,6%, ацетальдегида до 1,9%, а количество перекисей упало до 0,7%, т. е. за счет разрушения 1,9% перекиси наблюдается примерно соответствующее увеличение содержания карбонильных соединений (на 2,1%).



Фиг. 6. Влияние температуры (при 1,5% хлора в смеси) и количества добавляемого хлора (при 310°) на суммарный выход альдегидов

На фиг. 6 показано влияние температуры и добавок хлора на кинетику образования карбонильных соединений. Повышение температуры с 250 до 310° увеличивает скорость образования карбонильных соединений. Однако дальнейшее повышение температуры до 355° приводит к снижению предельного выхода карбонильных соединений. Это обстоятельство связано, по-видимому, с увеличением скорости их выгорания. Естественно, что при этом увеличивается CO и CO_2 в газовых продуктах реакции (фиг. 8). Увеличение добавки хлора с 0,4 до 1,5% благоприятно сказывается на выходе альдегидов, но увеличение добавки хлора до 3% уже не дает дополнительного эффекта. Отсюда можно сделать вывод о нецелесообразности использования в реакции окисления пропана больших добавок хлора, тем более, что при этом существенно возрастает количество конечных продуктов реакции CO и CO_2 (фиг. 8).

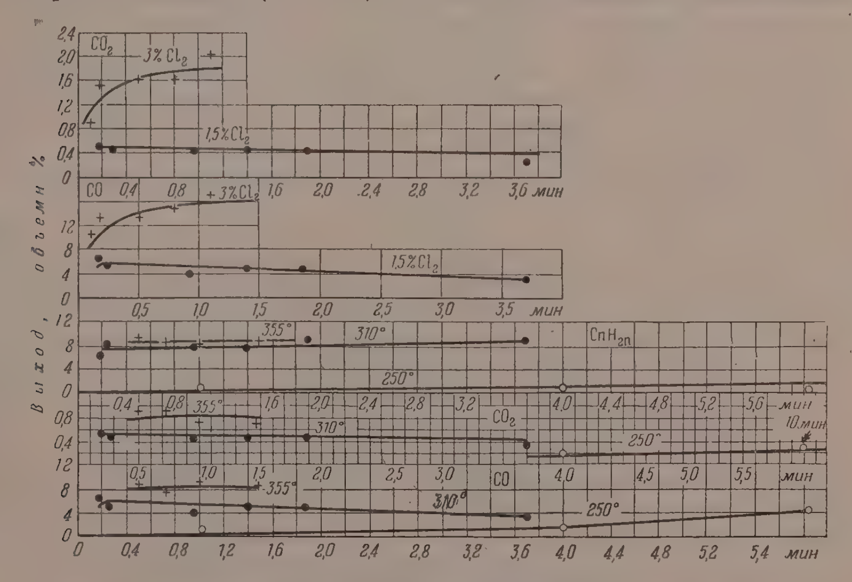
Рассмотрение влияния температуры и добавок хлора на кинетические кривые образования органических кислот (фиг. 7) показывает, что в данном случае добавки хлора действуют аналогично увеличению температуры реакции. Переход от температуры 250 к 310° увеличивает скорость образования и выход органических кислот. То же самое наблюдается при



Фиг. 7. Влияние температуры и количества добавляемого хлора на выход органических кислот

переходе от 0,4% добавки хлора к 1,5%. Однако дальнейшее увеличение температуры от 310 до 355° (а также хлора от 1,5 до 3%) не изменяет кинетику образования органических кислот.

Здесь мы приходим к тем же выводам относительно параллелизма в действии добавок хлора и повышения температуры проведения реакции, как это имело место в случае образования карбонильных соединений. В обоих случаях обращают на себя внимание одинаковые максимальные выходы продуктов, которые могут быть достигнуты при любом стимулировании процесса — добавками хлора или повышением температуры. Так, например, для образования органических кислот предельный выход для обоих способов стимулирования составляет 1% превращения пропана в кислоты; для карбонильных соединений — это 8%. Единственное отличие в действии хлора и температуры на процесс образования карбонильных соединений сводится к тому, что повышение содержания хлора выше некоторого количества (1—1,5%) не снижает величины максимального



Фиг. 8. Кинетические кривые образования газовых продуктов при разных температурах и добавках хлора

выхода, а повышение температуры (выше 310°) уменьшает выход. Однако эти различия связаны, по-видимому, с дальнейшими усложнениями в

механизме процесса при значительном увеличении содержания хлора в реагирующей смеси.

На фиг. 8 кроме уже упоминавшихся кинетических кривых образования CO и CO_2 представлены также кривые накопления непредельных соединений при разных температурах. Из фиг. 8 видно, что повышение температуры с 250 до 310° заметно увеличивает образование непредельных углеводородов. Однако дальнейшее повышение температуры (с 310 до 355°) уже не столь существенно сказывается на количествах образующихся непредельных соединений.

Следует еще отметить, что, несмотря на образование в системе легко окисляющихся продуктов, например таких, как альдегиды, кинетические кривые как этих продуктов, так и газообразных продуктов носят предельный характер. Это снова лишний раз указывает на наличие при окислении углеводородов сложной системы затормаживающихся процессов. Выяснение явлений торможения, а также способов их нарушения составляет одну из существенных задач химической кинетики.

Обсуждение результатов опытов

Полученные экспериментальные данные показывают, что добавки хлора увеличивают выхода кислородсодержащих продуктов, в частности перекисей. Существенно было выяснить, на какую стадию реакции оказывает влияние добавка хлора. Из литературы известно, что реакция окисления пропана является по своему механизму цепной реакцией с вырожденными разветвлениями, поэтому ускорение процесса может быть связано как с влиянием на реакцию зарождения цепи, так и на реакцию разветвления цепи.

В связи с этим рассмотрим две из возможных и принятых в литературе схем процессов окисления (применительно к реакции окисления пропана), имея в виду установление зависимости максимального выхода перекисных соединений как от скорости зарождения цепей w_0, так и от скорости разветвления цепи. В основе одной из схем лежит рассмотренная Штерном стадия образования альдегидов в результате элементарных реакций изомеризации и распада перекисного радикала RO_2 [7]; в основе другой — образование альдегидов из молекулярных промежуточных продуктов перекисного характера. В обеих схемах вырожденное разветвление связано с окислением альдегида.

Рассмотрим первую схему (альдегиды образуются при распаде перекисного радикала RO_2)

$$RH + O_2 \rightarrow HO_2 + R \text{ (зарождение)} \quad (0)$$

$$R + O_2 \rightarrow RO_2 \text{ (развитие цепи)} \quad (1)$$

$$RO_2 \rightarrow \text{альдегид} + R \quad (2)$$

$$RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R \quad (3)$$

$$ROOH \rightarrow \text{продукт окисления} \quad (4)$$

$$\text{Альдегид} \rightarrow \text{продукт окисления} \quad (5)$$

$$\text{Альдегид} + O_2 \rightarrow R + HO_2 \text{ (вырожденное разветвление)} \quad (6)$$

$$RO_2 \rightarrow \text{стенка (обрыв цепи)} \quad (7)$$

Экзотермическая реакция (1) идет практически без энергии активации($\varepsilon_1 = 0$), поэтому для константы скорости этой элементарной реакции можно принять значение

$$k_1 = 10^{-1}\ \textit{см}^3/\textit{сек}$$

В реакции мономолекулярного распада радикала RO_2 (2) Семенов считает лимитирующей стадией — изомеризацию радикала RO_2, требующего энергию активации ε порядка 20 *ккал/мол* [8]. Полагая $\varepsilon_2 = 20$ *ккал/мол*, можно подсчитать константу скорости k_2 для интере-

сующей нас температуры 523° K

$$k_2 = 10^{13} e^{-\frac{20000}{2 \cdot 523}} = 10^5 \ сек^{-1}.$$

Константа скорости взаимодействия радикала RO_2 с молекулой углеводорода (реакция 3) может быть оценена, принимая во внимание, что этих реакций составляет 5—10 *ккал/мол* [8]. Полагая $\varepsilon_3 = 10$ *ккал/мол*, находим

$$k_3 = 10^{-10} e^{-\frac{10000}{2 \cdot 523}} = 0{,}8 \cdot 10^{-14} \ см^3/сек.$$

При оценке константы скорости стадии (4) мы, не располагая данными о скорости этой стадии, примем, что она того же порядка, что и скорость первичного распада гидроперекиси на радикалы. Последняя может быть оценена, исходя из обычной формулы для константы скорости мономолекулярной реакции

$$k_4 = 10^{13} e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}},$$

где ε_4 совпадает с энергией разрыва связи O — O. Как известно, для сложных перекисей энергия разрыва связей составляет величину 30—35 *ккал/мол* [8].

Таким образом

$$k_4 = 10^{13} e^{-\frac{35000}{2 \cdot 523}} = 0{,}4 \ сек^{-1}.$$

Можно ожидать, что бимолекулярная реакция (6) альдегида с кислородом как реакция с бирадикальной молекулой идет вообще без энергии активации, а кажущаяся энергия активации этого процесса просто равна абсолютному значению теплового эффекта реакции q_6, который можно вычислять по энергиям химических связей, затрачиваемых в элементарном акте реакции

$$q_6 = Q_{H-O_2} - Q_{\substack{C-H \\ альд}} = 45 - 85 = -40 \ ккал.$$

так как C — H-связь в альдегиде в таблицах Шварца принимается равной 85 *ккал* [9], а энергия присоединения H к O_2 равна 45 *ккал* [8]

$$\varepsilon_6 = |q_6| = 40 \ ккал/мол$$

$$k_6 = 10^{-10} e^{-\frac{40000}{2 \cdot 523}} = 10^{-25} \ см^3/сек.$$

Константу линейного обрыва k_7 обычно принимают равной

$$k_7 = 1 \ сек^{-1}.$$

Выписывая уравнения для скоростей образования активных центров и полагая концентрации их стационарными, мы можем легко найти выражение для зависимости максимального выхода перекиси от скорости зарождения активных центров w_0 и скорости реакции разветвления. Действительно, можно записать следующую систему уравнений

$$\frac{d(R)}{dt} = w_0 - k_1 (R)(O_2) + k_2 (RO_2) + k_3 (RO_2)(RH) + k_6 (альд)(O_2);$$

$$\frac{d(RO_2)}{dt} = k_1 (R)(O_2) - k_2 (RO_2) - k_3 (RO_2)(RH) - k_7 (RO_2);$$

$$\frac{d(ROOH)}{dt} = k_3 (RO_2)(RH) - k_4 (ROOH).$$

Решим совместно уравнения

$$\frac{d(R)}{dt} = 0 \quad и \quad \frac{d(RO_2)}{dt} = 0,$$

откуда находим

$$(RO_2) = \frac{w_0 + k_6 (альд)(O_2)}{k_7}.$$

Подставляя значение (RO_2) в выражение для $\frac{d\,(ROOH)}{dt}$, находим

$$\frac{d\,(ROOH)}{dt} = \frac{k_3\,[w_0 + k_6\,(\text{альд})\,(O_2)]}{k_7}\,(RH) - k_4\,(ROOH).$$

Поскольку нас интересует зависимость максимального выхода перекиси от w_0 и скорости реакции разветвления цепи, полагаем

$$\frac{d\,(ROOH)}{dt} = 0,$$

откуда получаем

$$(ROOH)_{max} = \frac{k_3}{k_4 k_7}\,(RH)\,[w_0 + k_6\,(\text{альд})\,(O_2)] = \alpha\,[w_0 + k_6\,(\text{альд})\,(O_2)]$$

Принимая найденное выше значение $k_6 = 10^{-25}$ *см³/сек* и вычисляя из экспериментальных данных концентрации

$$(O_2) = 0{,}7 \cdot 10^{19} \text{ молекул}/\textit{см}^3$$

и

$$(\text{альд}) = 5{,}1 \cdot 10^{17} \text{ молекул}/\textit{см}^3,$$

получаем для скорости разветвления

$$k_6\,(\text{альд})\,(O_2) = 10^{-25} \cdot 0{,}7 \cdot 10^{19} \cdot 5{,}1 \cdot 10^{17} = 0{,}4 \cdot 10^{12} \text{ молекул}/\textit{см}^3 \cdot \textit{сек}$$

при этом

$$(ROOH)_{max} = \alpha\,(w_0 + 0{,}4 \cdot 10^{12}).$$

Порядок w_0 можно оценить, предполагая, что реакция зарождения активных центров представляет собой процесс $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$. Полагая, что энергия активации этого процесса равна его эндотермичности, получим

$$\varepsilon_0 = |q_0| = |Q_{H-O_2} - Q_{R-H}|.$$

Энергия связи $C-H$ в метильной группе молекулы пропана составляет 95 *ккал/мол*, а в метиленовой — 79 *ккал/мол* [9]. Энергия присоединения H к O_2 составляет 45 *ккал/мол* [8]

$$q_0 = Q_{H-O_2} - Q_{R-H} = 45 - 85 = -44 \textit{ ккал},$$

следовательно

$$\varepsilon_0 = |q_0| = 44 \textit{ ккал/мол},$$

поэтому

$$k_0 = 10^{-10}\,e^{-\frac{44\,000}{2 \cdot 523}} = 10^{-27} \textit{ см}^3/\textit{сек}$$

и

$$w_0 = k_0\,(RH)\,(O_2) = 10^{-27} \cdot 0{,}7 \cdot 10^{19} \cdot 0{,}7 \cdot 10^{19} = 0{,}1 \cdot 10^{12} \text{ молекул}/\textit{см}^3 \cdot \textit{сек},$$

где

$$(RH) = 0{,}7 \cdot 10^{19} \text{ молекул}/\textit{см}^3; \quad (O_2) = 0{,}7 \cdot 10^{19} \text{ молекул}/\textit{см}^3.$$

Таким образом, скорость зарождения активных центров имеет тот же порядок величины, что и скорость разветвления, но, как это и требуется, последняя несколько больше первой.

Оценим теперь значение α. Из экспериментальных данных для концентрации максимального количества перекисей имеем значение $2{,}4 \cdot 10^{17}$ молекул/*см³*.

$$2{,}4 \cdot 10^{17} = \alpha\,(0{,}1 \cdot 10^{12} + 0{,}4 \cdot 10^{12});$$

$$\alpha = \frac{2{,}4 \cdot 10^{17}}{0{,}5 \cdot 10^{12}} = 4{,}8 \cdot 10^5,$$

что хорошо согласуется со значением α, вычисленным с использованием принятых нами значений констант элементарных реакций

$$\alpha = \frac{k_3}{k_4 k_7}\,(RH) = \frac{0{,}8 \cdot 10^{-14}}{0{,}4 \cdot 1}\,(0{,}7 \cdot 10^{19}) = 1{,}4 \cdot 10^5.$$

В результате получаем окончательное выражение для максимальной концентрации перекисных соединений

$$(ROOH)_{max} = 1{,}4 \cdot 10^5\,(w_0 + 0{,}4 \cdot 10^{12}). \tag{1}$$

Из этой формулы непосредственно видно, что значение $(ROOH)_{max}$ должно возрастать как при воздействиях, способствующих увеличению скорости зарождения цепей, так и скорости реакции разветвления. Нам удалось показать (об этих опытах будет идти речь в наших следующих публикациях), что добавки хлора, увеличивая значения $(ROOH)_{max}$, не сказываются, однако, на факторе автокаталитичности кинетических кривых промежуточных продуктов реакции. Это может быть объяснено только таким образом, что добавки хлора не влияют на скорость реакции разветвления цепей, но увеличивают w_0. Формула (1) требует линейной зависимости $(ROOH)_{max}$ от w_0. В действительности же экспериментальная зависимость максимальных выходов перекисных соединений от величины добавки хлора имеет максимум. При малых добавках хлора величина растет по закону, который, грубо говоря, близок к линейному, а затем при дальнейшем увеличении содержания хлора в смеси максимальной концентрации перекиси падает. Этот результат, очевидно, может быть объяснен наличием всякого рода вторичных процессов взаимодействия хлора с перекисями. Во всяком случае небольшие добавки хлора увеличивают $(ROOH)_{max}$ и, как видно, за счет увеличения скорости зарождения цепей. Что касается отмеченного на фиг. 5 эффекта увеличения $(ROOH)_{max}$ при повышении температуры, то этот эффект обусловлен, несомненно, двумя факторами — увеличением w_0 и скорости разветвления цепей, поскольку скорость обеих этих элементарных стадий растет с ростом температуры.

Рассмотрим теперь вторую возможную схему окисления, когда альдегиды образуются в результате распада молекулярных промежуточных продуктов перекисного характера. Мы не вправе исключить такую возможность, поскольку для процессов низкотемпературного окисления в жидкой фазе такого рода направление процесса является доминирующим. В то же время нет еще однозначных свидетельств в пользу первой из рассмотренных нами схем. В соответствии со сказанным вторая схема имеет следующий вид:

$$RH + O_2 \to R + HO_2 \text{ (зарождение цепи)} \quad (0)$$
$$R + O_2 \to RO_2 \quad (1)$$
$$RO_2 + RH \to ROOH + R \text{ (развитие цепи)} \quad (2)$$
$$ROOH \to \text{альдегид} \quad (3)$$
$$\text{Альдегид} \to \text{продукт} \quad (4)$$
$$\text{Альдегид} + O_2 \to R + HO_2 \text{ (вырожденное разветвление)} \quad (5)$$
$$RO_2 \to \text{стенка (обрыв)} \quad (6)$$

Нетрудно, однако, видеть, что и эта схема приводит к формуле для $(ROOH)_{max}$ такой же, как и первая схема. Действительно, применяя метод стационарных концентраций, находим

$$\frac{d\,(ROOH)}{dt} = k_2\,(RO_2)\,(RH) - k_3\,(ROOH)$$

и

$$(RO_2) = \frac{w_0 + k_5\,(\text{альд})\,(O_2)}{k_6},$$

откуда для $(ROOH)_{max}$ имеем

$$(ROOH)_{max} = \frac{k_2}{k_3 k_6}\,(RH)\,[w_0 + k_5\,(\text{альд})\,(O_2)]$$

или, полагая

$$\alpha = \frac{k_2}{k_3 k_6}\,(RH),$$

окончательно получаем

$$(ROOH)_{max} = \alpha\,[w_0 + k_5\,(\text{альд})\,(O_2)],$$

где

$$k_5\,(\text{альд.})\,(O_2) = 0{,}4 \cdot 10^{12} \text{ молекул}/см^3 \cdot сек;$$
$$(ROOH)_{max} = \alpha\,(w_0 + 0{,}4 \cdot 10^{12}),$$

т.е. тот же результат, что и формула (1). Поэтому все соображения, высказанные нами о характере влияния добавок хлора и температуры, сохраняют свою силу независимо от принятого нами химического механизма процесса окисления.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция окисления пропана кислородом с добавками хлора в струевых условиях в назаполненном кварцевом сосуде при температурах 250, 310 и 355°.

2. Показано, что небольшие добавки хлора ускоряют процесс окисления пропана и увеличивают выход кислородсодержащих продуктов. Установлено, что введение больших добавок хлора нецелесообразно, так как при этом выходы ценных кислородсодержащих продуктов не повышаются, а процессы глубокого горения стимулируются.

3. Найдено, что в качестве одного из молекулярных промежуточных продуктов реакции образуются значительные количества органической перекиси (гидроперекись изопропила).

4. Рассмотрены принятые в литературе схемы окисления углеводородов применительно к процессу окисления пропана и показано, что влияние добавок хлора в основном сводится к увеличению скорости зарождения начальных центров.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
8. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Carman, Ам. пат., 697, 105, 1929.
2. А. П. Крешков, ЖОХ 10, 17 (1940).
3. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН 83, № 5, 717 (1952).
4. А. М. Маркевич, ЖФХ 22, 941 (1948).
5. И. И. Землянский, О. А. Приб и М. Я. Шарыпкина, ЖОХ 22, 1770 (1952).
6. Н. В. Фок и А. Б. Налбандян, ДАН 35, № 5, 1093 (1952).
7. В. Я. Штерн, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1956, стр. 37.
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
9. M. Szwarc, Chem. Rev. 47. 75 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

В. В. ГЕРАСИМОВ и И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

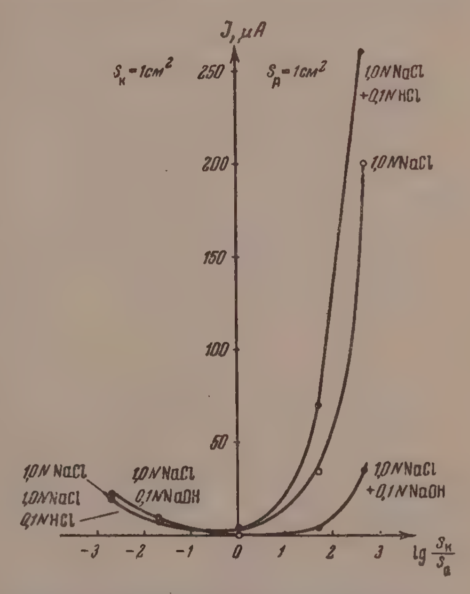
ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Термогальваническая коррозия является результатом действия макропар, возникающих в том случае, когда различные участки одного и того же металла, погруженного в электролит, имеют разную температуру. Участок металла, являющийся анодом в такой макропаре, подвергается разрушению.

В ряде работ [1—4] показано, что величина термогальванической коррозии зависит от разности потенциалов холодного и горячего электрода, электропроводности раствора, расстояния между электродами и величины перенапряжения анодного и катодного процессов. В настоящей работе исследовалась термогальваническая коррозия железа, меди, никеля и свинца в нейтральном, щелочном и кислом растворах при различных перепадах температуры и соотношениях поверхности холодного и горячего электродов и при размешивании электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в условиях, когда один из электродов находился в сосуде, помещенном в термостате, где температура поддерживалась на уровне 80—50° (горячий электрод). Другой электрод (холодный) помещался в термостат, где температура равнялась 20°. О коррозии судили по току, возникающему между электродами. Опыты показали, что во всех случаях анодом пары является тот электрод, который находится при более высокой температуре.



Влияние изменения площади электродов на величину тока термогальванической пары (медь)

На фигуре представлена зависимость тока термогальванической пары меди от соотношения площадей холодного и горячего электродов. Из фигуры следует, что в щелочной среде (1,0N NaCl + 0,1 N NaOH) ток термогальванической пары меди возрастает, как при увеличении площади катода ($S_к$), так и при увеличении площади анода ($S_а$). Очевидно, что в этом случае коррозия идет со смешанным контролем. В нейтральной (1,0 N NaCl) и в кислой средах (1,0N NaCl + 0,1 N HCl) ток пары при увеличении площади холодного электрода (катода) возрастает в значительно

Таблица 1

Скорость термогальванической коррозии при различном соотношении площадей катода и анода ($K \cdot 10^{-4}$ *г/см²* в сутки)

$\frac{S_к}{S_а}$	$\lg \frac{S_к}{S_а}$	1,0 *N* NaCl				1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* HCl				1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* NaOH			
		Cu	Ni	Fe	Pb	Cu	Ni	Fe	Pb	Cu	Ni	Fe	Pb
$\Delta T = 60°$													
500 : 1	2,7	56,7	13,0	75,0	39,1	73,1	326,0	327	320	9,9	1,30	390	184
50 : 1	1,7	9,9	1,05	20,0	10,1	19,7	62,5	45	59	1,13	0,16	39,0	51
1 : 1	0	0,68	0,056	1,28	1,79	0,817	1,83	2,3	1,97	0,35	0,004	1,28	2,2
1 : 50	−1,7	0,085	0,0053	0,25	0,18	0,045	0,117	0,10	0,44	0,062	0	0,04	0,68
1 : 500	−2,7	0,011	0,0001	0,08	0,09	0,011	0,002	1,07	0,13	0,010	0	0,02	0,09
$\Delta T = 30°$													
1 : 1	0	0,25	0,018	0,7	1,1	0,42	1,44	0,83	0,75	0,204	0,0024	0,6	0,96

большей степени, чем при увеличении площади анода. Последнее указывает на то, что в этих средах коррозия протекает с катодным контролем. Аналогичное явление наблюдалось в случае термогальванической коррозии железа, никеля и свинца во всех исследованных средах.

В кислой среде скорость катодного процесса на исследованных металлах вследствие протекания коррозии за счет водородной деполяризации, как правило, выше, чем в щелочной или нейтральной. В связи с этим скорость термогальванической коррозии в 1,0 *N* NaCl+0,1*N* HCl выше, чем в других средах (табл. 1). Исключение составляет свинец в щелочной среде, где растворение защитных пленок, образующихся на его поверхности, приводит к увеличению скорости катодного процесса вследствие увеличения эффективной площади катода. В табл. 1 представлены данные зависимости коррозионных потерь исследованных металлов от соотношения площадей электродов в термогальванической макропаре ($S_к : S_а$). Из данных табл. 1 следует, что при постоянном перепаде температур скорость термогальванической коррозии во всех средах растет с увеличением площади холодного электрода (катода).

Перемешивание электролита в катодном пространстве резко увеличивает скорость коррозии в термогальванических парах, где контролирующим фактором является скорость диффузии кислорода (свинец в нейтральной и щелочной средах, железо в нейтральной среде, табл. 2). В тех случаях, когда ограничивающим фактором является ионизации кислорода или наряду с кислородной деполяризацией возможен разряд ионов водорода, размешивние электролита в катодном пространстве в меньшей степени влияет на величину коррозии (медь и никель в нейтральной среде, все металлы в кислой среде, железо и никель в щелочной среде). Размешивание электролита в анодном простран-

стве мало влияет на величину коррозионных потерь. Усиленный подвод кислорода при перемешивании вызывает пассивацию никеля в 1,0 *N* NaCl и железа — в нейтральной и щелочной средах. Последнее обстоятельство несколько уменьшает коррозионный ток. В остальных случаях размешивание электролита в анодном пространстве практически не сказывается на

Таблица 2

Изменение тока пары термогальванической коррозии при перепаде температур 80—20° (за 100% принят ток пары без перемешивания)

Металл	1,0 *N* NaCl		1,0 *N* NaCl+ +0,1 *N* HCl		1,0 *N* NaCl+ +0,1 *N* NaOH	
	катод	анод	катод	анод	катод	анод
Pb	500	100	120	102	900	100
Cu	170	100	113	108	10	310
Ni	150	80	170	100	100	100
Fe	300	88	160	98,0	105	71

величине тока термогальванических пар. Исключение составляет медь в щелочной среде, где размешивание электролита в анодном пространстве способствует растворению в щелочи гидрата окиси меди, закиси меди и других соединений, образующихся на аноде в процессе коррозии с образованием комплексных солей, что и приводит к увеличению коррозионного тока. Сине-фиолетовая окраска электролита в анодном пространстве при термогальванической коррозии меди в щелочной среде свидетельствует о присутствии комплексных солей $NaHCuO_2$ и Na_2CuO_2. Размешивание электролита в катодном пространстве усиливает доставку ионов гидроокисла к поверхности меди, что способствует созданию плотной черной защитной пленки и закрытию активных участков. Последнее обстоятельство вызывает уменьшение тока пары. Черный цвет пленки свидетельствует о преобладании в ней окиси меди.

ВЫВОДЫ

1. Измерены токи термогальванических пар меди, железа, никеля и свинца в нейтральном, щелочном и кислом растворах при различных перепадах температур и соотношениях поверхностей катода и анода.

2. Показано, что во всех случаях горячий электрод является анодом. Коррозионный процесс идет с катодным контролем, за исключением меди в щелочной среде, где контроль смешанный. В кислой среде, где скорость катодного процесса велика, термогальваническая коррозия, за редким исключением, больше, чем в нейтральной или щелочной средах.

3. Размешивание электролита и увеличение площади холодного электрода (катода) вызывает резкое возрастание скорости термогальванической коррозии в десятки и сотни раз.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступила
26.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. N. E. Berry, Corrosion 2, № 5, 261 (1946).
2. H. H. Uhlig, O. F. Noss, Corrosion 6, № 5, 140 (1950).
3. P. M. Buffington, Corrosion 3, № 12, 613 (1947).
4. W. Breckheimer, J. D. Ans, Werkstoffe u. Korrosion 5, № 2, 43 (1954).

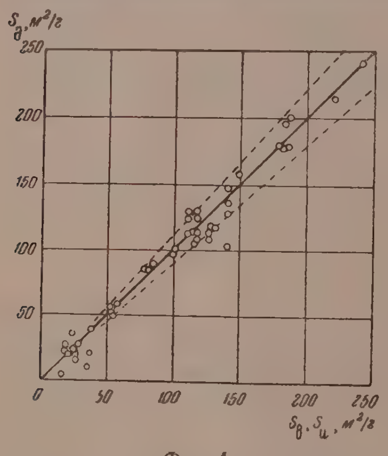
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

А. М. РУБИНШТЕЙН, А. А. СЛИНКИН и В. А. АФАНАСЬЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПО ОДНОМУ АДСОРБЦИОННОМУ РАВНОВЕСИЮ

Препятствием к широкому использованию адсорбционных методов определения величины поверхности в обычных исследованиях по катализу являются технические условия (необходимость применения специальной высоковакуумной аппаратуры и оптических отсчетных устройств) и длительность самого процесса снятия изотерм адсорбции, затрудняющая массовые измерения. Весьма существенное упрощение аппаратурной стороны возможно при снятии изотерм адсорбции паров органических соединений при атмосферном давлении в динамических условиях с инертным газом в качестве носителя; при этом получаются результаты, вполне удовлетворительно согласующиеся с получаемыми на высоковакуумной установке [1]. Это видно из фиг. 1, на которой по ординате отложены величины поверхности $S_д$, определенные в цитированной работе по измеренным в динамических условиях изотермам адсорбции паров бензола на множестве катализаторов, а по абсциссе отложены величины S, определенные по изотермам, снятым на вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами (а в нескольких случаях — $S_и$ — по адсорбции J_2 из раствора в CCl_4). Приведенные данные показывают, что отклонения экспериментальных точек от прямой, соответствующей полному совпадению данных для обоих методов, превышают 10% (границы которых обозначены пунктиром) лишь в области малых S и в одном случае — при $S \sim 140$ *м²/г*. Можно с достаточным основанием считать точность определения величины поверхности по изотермам, измеренным в динамических условиях, близкой к точности определения величины поверхности вакуумным методом с тем же адсорбатом.



Фиг. 1

Возможность сильного сокращения времени, необходимого для определений, появилась в последнее время в связи с опубликованием работ, показывающих, что вполне удовлетворительные и воспроизводимые величины поверхностей можно получить по одной точке, лежащей на участке изотермы, соответствующем частичному заполнению монослоя. На основе этих работ [2—4], в которых уравнение БЭТ [5] применяется в преобразованном виде, решается важный вопрос о возможности быстрых массовых или серийных определений.

В одной из этих статей [2] был предложен метод экспериментального определения и расчета величины поверхности, основанный на допущении,

что величина поверхности пропорциональна времени установления адсорбционного равновесия при заданном p/p_s; автор сконструировал аппаратуру с автоматической регистрацией этого времени. Определения проводились при температуре жидкого азота по адсорбции паров азота, медленно вводившихся в адсорбер до достижения равновесия при $p/p_s=0{,}2$.

В недавно опубликованной работе [3] удельная поверхность рассчитывается по данным одного адсорбционного равновесия, измеренного в интервале относительных давлений от 0,15 до 0,35 по уравнению:

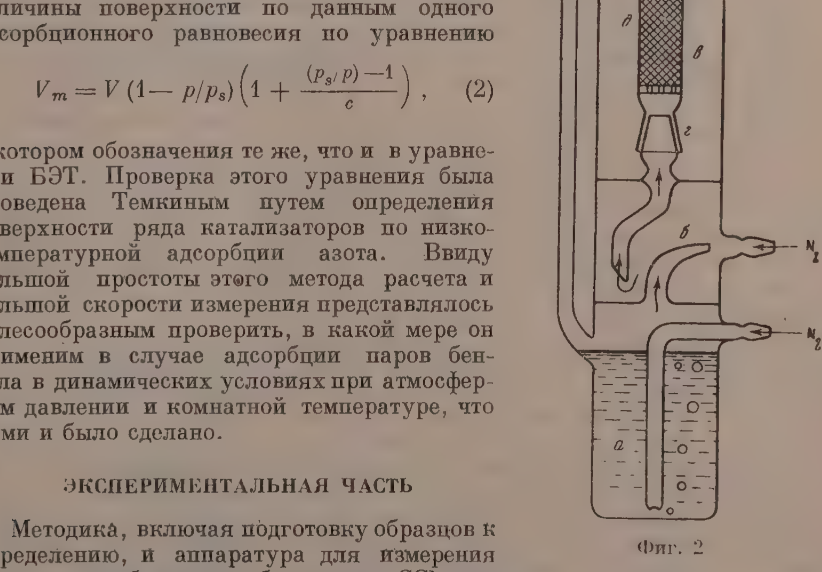
$$\sum = \frac{[a(p_1 - p_2) - bp_2][760 - p_2]\cdot 9{,}85\cdot 10^4}{760g}, \qquad (1)$$

где p_1 — начальное давление адсорбата в системе; p_2 — давление по достижении адсорбционного равновесия; g — величина навески адсорбента в граммах; a — постоянная, зависящая от объема прибора V ($a = V/RT$); b — величина, зависящая от пористости образца и служащая коэффициентом в поправке на «мертвое пространство», и $9{,}85\cdot 10^4$ — площадь в метрах квадратных, занимаемая одним молем N_2 на поверхности (при молекулярной площадке 16,2 Å). Автор отмечает, что этот ускоренный метод определения рекомендуется применять лишь после предварительных опытов с данной частной системой адсорбент — адсорбат. При благоприятных условиях (c в уравнении БЭТ$>$100) получаются результаты, отклоняющиеся от результатов, полученных по методу БЭТ приблизительно на 4%.

В самой последней из посвященных обсуждаемому вопросу работ [4] Темкин экспериментально установил на большом числе адсорбентов независимость отношения количества пара N_2, адсорбирующегося при данных условиях, к количеству, отвечающему монослою (в области применимости изотермы адсорбции БЭТ), и предложил метод расчета величины поверхности по данным одного адсорбционного равновесия по уравнению

$$V_m = V(1 - p/p_s)\left(1 + \frac{(p_s/p) - 1}{c}\right), \qquad (2)$$

в котором обозначения те же, что и в уравнении БЭТ. Проверка этого уравнения была проведена Темкиным путем определения поверхности ряда катализаторов по низкотемпературной адсорбции азота. Ввиду большой простоты этого метода расчета и большой скорости измерения представлялось целесообразным проверить, в какой мере он применим в случае адсорбции паров бензола в динамических условиях при атмосферном давлении и комнатной температуре, что нами и было сделано.

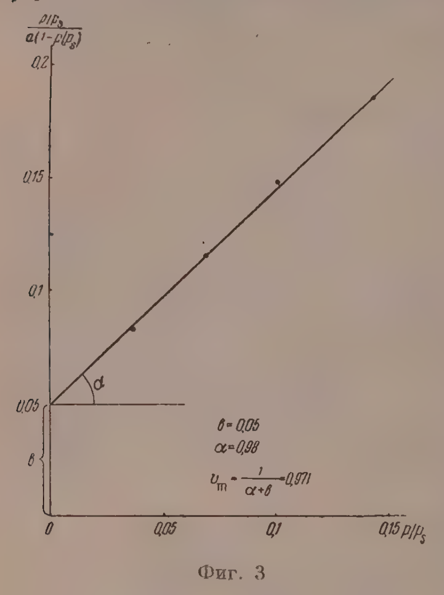


Фиг. 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика, включая подготовку образцов к определению, и аппаратура для измерения изотерм адсорбции паров бензола или CCl_4 при атмосферном давлении в проточной системе описана в ранее опубликованной статье [1]. В настоящей работе мы применили значительно более компактную адсорбционную часть прибора, изображенную на фиг. 2. Большое преимущество такого прибора перед ранее применявшимся заключается в том,

что в нем мертвое пространство сведено к минимуму благодаря тому, что весь поток газа-носителя с парами адсорбата проходит через адсорбент. В этом приборе *а* — сатуратор; *б* — смеситель, в котором азот, насыщенный парами бензола, разбавляется чистым азотом для получения нужного p/p_s, *b* — собственно адсорбционная часть прибора, в которой на шлиф *г* насаживается трубочка *д* с навеской образца, во время взвешиваний закрывающаяся пришлифованными пробками.



Фиг. 3

Для применения уравнения (2) к экспериментальным данным нужно найти величины константы *c* и $\Delta E = E_1 - E_L$ при температуре определений. В наших опытах адсорбатом служил бензол, адсорбция которого измерялась при 20°. Величины ΔE и *c* были рассчитаны по данным диссертации Афанасьева [6] и работы [1]. Они оказались равными соответственно 471 ± 50 *кал/мол* и 21. При помощи уравнения (2) по найденной величине *c* для ряда значений p/p_s были вычислены величины V/V_m, приведенные в табл. 1, и построен график зависимости V/V_m от p/p_s. При помощи этого графика по методу одной точки были рассчитаны величины поверхности катализаторов, ранее определенные по изотермам в работах [1 и 6]. Сопоставление этих данных сделано в табл. 2.

Кроме того, нами были измерены величины поверхности ряда катализаторов на основе окиси алюминия. Расчеты производились по уравнению БЭТ и по уравнению (2). Некоторые из этих данных приведены в табл. 3, на фиг. 3 и в табл. 4. Определения по одному равновесию производились при $p/p_s \sim 0{,}1$. Наряду с указанными величинами (S по уравнению БЭТ или по точке B на изотерме и S_T — по методу одной точки) в табл. 2 и 4 приведены также величины ΔS — отклонения S_T от S, выраженные в процентах. Эти данные показывают, что в 22 определениях из 28 расхождение S_T и S было менее 10% и только в 6 случаях эта разность была большей, достигая 30%, причем не исключено, что катализатор № 14 (табл. 2) в процессе измерения подвергся окислению (завышенный привес и результат). Отметим, что большая ошибка в процентах получалась преимущественно для некоторых катализаторов с малой удельной поверхностью.

Таблица 1

p/p_s	V/V_m
0,053	0,570
0,069	0,655
0,100	0,770
0,122	0,850
0,181	1,000

В результате проведенной работы мы считаем, что расчет по методу Темкина (уравнение 2) дает вполне удовлетворительные результаты не только при стандартной методике низкотемпературной адсорбции азота, но и при определении равновесия в условиях адсорбции паров бензола из потока газа-носителя при обыкновенном давлении. Последний способ открывает большие возможности массовых и серийных определений в связи с простотой применяемой аппаратуры: он может быть полезным при выяснении изменений, происходящих в катализаторе при термической обработке, при длительной его работе, при отравлении, регенерации и т. п.

Отметим в заключение, что мы сделали несколько расчетов также по

Таблица 2

№ по пор.	Катализатор	p/p_s	S_T в $м^2/г$	S в $м^2/г$	ΔS в %
1	SiO_2	0,100	520	550	— 5,5
2	MgO — 33	0,100	202	200	1,0
3	MgO — 32	0,100	172	176	— 2,5
4	MgO — 30	0,100	182	179	1,7
5	MgO — фосфат Mg	0,100	165	157	5,0
6	MgO — фосфат Mg № 6	0,118	140	124	13,0
7	MgO — 12	0,118	121	110	10,0
8	MgO — фосфат Mg № 7	0,100	110	113	— 2,6
9	MgO — NiO	0,100	94	103	— 6,8
10	MgO — MnO	0,100	94	89	5,6
11	MgO — CdO	0,100	51	47	8,5
12	MgO — 36	0,100	23	28	—18,0
13	MgO — 39	0,100	22	22	0
14	Ni Se	0,100	30	23	30,0
15	Ni Se — ZnSe	0,100	33	35	— 5,7
16	MgO — 11	0,100	11,5	12	— 4,2
17	MgO — 14	0,100	10	10	0
18	MgO — 37	0,100	8	11	—26,0

Таблица 3

Навеска 1,4822 г

Расчет по уравнению БЭТ					$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$	Расчет по методу одной точки
p/p_s	привес в г	a в мм/г	$1-p/p_s$	$a(1-p/p_s)$		
0,036	0,0515	0,444	0,964	0,428	0,084	$p/p_s = 0{,}100$
0,069	0,0734	0,634	0,931	0,590	0,117	$V/V_m = 0{,}77$
0,100	0,0851	0,735	0,900	0,662	0,151	(по графику)
0,142	0,1018	0,880	0,858	0,755	0,188	Для $p/p_s = 0{,}100$ $V = 0{,}735$, откуда $V_m = 0{,}954$

$S = 228$ $м^2/г$ (см. фиг. 3) $S = 225$ $м^2/г$

Таблица 4

$p/p_s = 0{,}100$

№ по пор.	Катализатор	S_T в $м^2/г$	S в $м^2/г$	ΔS в %
1	Al_2O_3 — ZnO, прокал. 400°	225	228	1,3
2	Al_2O_3 — ZnO, » 750°, № 1	70	97	—28
3	Al_2O_3 — ZnO, » 600°	181	183	— 1,1
4	Al_2O_3 — ZnO, » 750°, № 2	120	130	— 7,7
5	Al_2O_3 — CdO, » 600°	106	112	— 5,4
6	Al_2O_3 — CdO, » 750°	137	150	— 8,7
7	Al_2O_3 — ZnO	120	140	—14,3
8	Al_2O_3, № 1	284	284	0
9	Al_2O_3, № 2	442	470	6,0
10	Al_2O_3 — UO_3	59	56	— 5,4

предложенному Катцем [3] уравнению [1] и нашли, что оно дает при использовании данных адсорбции, измеряемой в динамических условиях, очень большие отклонения S_T от S.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что уравнение для определения величины поверхности катализаторов по одному адсорбционному равновесию, предложенное Темкиным, дает хорошие результаты не только при низкотемпературной адсорбции азота, но также и при адсорбции паров бензола при комнатной температуре и атмосферном давлении в проточной системе. Такие определения должны проводиться в области относительных давлений около 0,1.

2. Описан новый прибор для определения величины адсорбции в динамических условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1294.
2. W. B. Innes, Anal. Chem. 23, 759 (1951).
3. M. I. Katz, там же 26, 734 (1954).
4. М. И. Темкин, ЖФХ 29, 1610 (1955).
5. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
6. В. А. Афанасьев, Динамический метод определения поверхностей катализаторов, Диссертация, Институт органической химии АН СССР, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

Г. В. ПЕРЕГУДОВ, С. В. МАРКОВА, П. А. БАЖУЛИН, А. Ф. ПЛАТЭ и Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 10. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ НАФТЕНОВ

Данная работа является продолжением серии работ [1—9] по исследованию спектров комбинационного рассеяния углеводородов, проводимых в Оптической лаборатории Физического института им. П. Н. Лебедева совместно с Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР. В настоящем сообщении приводятся результаты исследований девяти углеводородов нафтенового и одного углеводорода ароматического ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения были проведены на спектрографе Цейсса с камерой f = 270 *мм* и относительным отверстием 1 : 4,5. Методика определения частот и интенсивностей такая же, как и в предыдущих работах [3].

Результаты измерений

Ниже приведены данные по частотам и интенсивностям углеводородов. Для каждого углеводорода кратко приведен способ его получения и даны основные константы (температура кипения, удельный вес, показатель преломления). Данные об интенсивностях, приведенные в настоящем сообщении, выражены в несколько измененной шкале, установленной, как указано в работе [10]. Для характеристики линий введены следующие обозначения: ш — широкая, р — резкая, фон — линия расположена на фоне значительной интенсивности, дв — двойная, (?) — возможно, что линия является повторением от другой возбуждающей.

н. Гексилциклопентан. Из циклопентенилхлорида и бромистого н.гексилмагния получен н.гексилциклопентен-2, который прогидрирован с Pd-чернью на холоду; углеводород был подвергнут очистке при помощи хроматографии на силикагеле и перегнан в вакууме на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. н.Гексилциклопентан имел т. кип. 81,5° (12 *мм*) n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 0,7966; найдено MR 50,96; вычислено для $C_{11}H_{22}$ MR 50,80. Литературные данные [11]: т. кип. 203° (760 *мм*) n_D^{20} 1,4392; d_4^{20} 0,7965.

$\Delta\nu$: 238 (17), 262 (13, ш), 417 (0, ш), 784 (0, ш), 802 (2), 838 (5, ш), 859 (12, ш), 892 (28), 943 (0), 966 (0, ш), 1010 (4 ш), 1024 (11), 1050 (2), 1066 (8), 1084 (8), 1099 (5), 1131 (12), 1169 (2, ш), 1202 (0), 1248 (0, ш), 1281 (0, ш), 1304 (17), 1341 (2), 1358 (1, ш), 1384 ? (1. ш), 1437 (60), 1452 (60), 1479 (4), 2660 (0), 2712 (5. ш), 2737 (5, ш), 2851 (210), 2872 (220), 2895 (200, фон), 2911 (180, фон), 2937 (200), 2962 (160)

н. Гептилциклопентан. Из циклопентенилхлорида и бромистого н. гептилмагния был получен н. гептилциклопентен-2, который прогидрирован на холоду без растворителя в присутствии платинированного угля, активированного раствором хлористого палладия. Препарат был перегнан сперва с водяным паром, затем на колонке эффективностью в 25 теорети-

ческих тарелок, после чего подвергнут хроматографической очистке на силикагеле. н. Гептилциклопентан имел: т. кип. 225,1—225,2° (760 *мм*). n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,8010; найдено *MR* 55,56; вычислено для $C_{12}H_{24}$ *MR* 55,42. Литературные данные [11]: т. кип. 224,0° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4421; d_4^{20} 0,8010.

Δν : 222 (7), 247 (7 ш), 770 (0), 847 (4, ш), 867 (11, ш), 894 (23), 952 (3, ш), 1011 (5, ш), 1026 (13), 1065 (10), 1082 (10), 1097 (10), 1132 (8), 1173 (2, ш), 1198 (0, ш), 1250 (0, ш), 1304 (26), 1346 (3), 1439 (75), 1449 (75), 1474 (3, ш), 2853 (230), 2877 (220), 2905 (220), 2937 (250), 2961 (210)

н.Октилциклопентан. Из циклопентенилхлорида и бромистого н.октилмагния получен н. октилциклопентен-2, который прогидрирован в присутствии Pd-черни на холоду. После перегонки препарат был подвергнут очистке при помощи хроматографии на силикагеле и вновь перегнан на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. н. Октилциклопентан кипел при 113,7° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4444; d_4^{20} 0,8047; найдено *MR*: 60,39; вычислено для $C_{13}H_{26}$ *MR* 60,03. Литературные данные [11], т. кип. 243° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4446; d_4^{20} 0,8048.

Δν : 205 (0), 237 (5, ш), 260 (3, ш), 370 (0, ш), 410 (0, ш) 510 (0, ш), 605 (0, ш), 759 (0), 795 (0, ш), 839? (0), 852 (5), 871 (3), 894 (23), 922 (0), 947 (0), 967 (1), 994 (0), 1021 (12), 1033 (12), 1063 (11), 1082 (11), 1100 (11), 1131 (11), 1167 (0), 1190 (0), 1215 (0), 1254 (0), 1281 (0), 1304 (24, ш), 1320 (0), 1347 (0), 1370 (0), 1440 (55), 1451 (55), 1480 (3), 2660 (0), 2724 (0), 2853 (230), 2871 (230, фон), 2894 (250, фон), 2938 (200, фон), 2964 (160).

Дициклогексил получен из многократно перекристаллизованного дифенила гидрогенизацией в присутствии скелетного никеля при 200° и 150 *атм*, перегнан из колбы с елочным дефлегматором и имел: т. кип. 237,2—237,7° (760 *мм*) n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 0,8845; найдено *MR* 53,34; вычислено для $C_{12}H_{22}$ *MR* 53,22. Литературные данные [12]: т. кип. 238—239° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 0,8848.

Δν : 249 (13), 275 (42), 362 (3, ш. дв), 434 (19), 461 (12), 484 (10), 514 (8), 656 (3), 767 (41), 787 (30), 799 (14), 847 (45), 895 (3, ш), 926 (3, ш). 956 (6), 1038 (110), 1053 (7), 1082 (17), 1108 (9), 1139 (7), 1162 (11), 1177 (7), 1193 (16), 1206 (11, ш), 1238 (20), 1250 (20), 1267 (75), 1297 (11) 1351 (42), 1444 (150), 1465 (7), 2659 (6, ш), 2679 (3), 2748 (7), 2850 (760, ш), 2892 (250), 2923 (660), 2940 (670).

Дициклогексилметан получен из многократно перекристаллизованного дифенилметана гидрогенизацией в присутствии скелетного никеля при 120° и 100 *атм*, перегнан из колбы с елочным дефлегматором и имел следующие свойства: т. кип. 96,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4762; d_4^{20} 0,8773; найдено *MR* 57,95; вычислено для $C_{13}H_{24}$ *MR* 57,83. Литературные данные [13]: т. кип. 250—252°; n_D^{20} 1,4752; d_4^{20} 0,8750.

Δν : 231 (7, ш), 258 (39), 415 (0), 424 (12), 444 (19), 474 (4, ш), 553 (3), 767 (17), 784 (38), 794 (65), 842 (44), 1034 (110), 1047 (40), 1065 (6), 1088 (11), 1107 (10, ш), 1145 (4, ш), 1186 (13, дв), 1210 (12), 1262 (110), 1275 (19, ш), 1302 (17), 1350 (33), 1368 (16), 1445 (150), 1466 (10), 2848 (460), 2858 (460), 2885 (220), 2902 (220), 2923 (500), 2934 (400).

1, 2-Дициклогексилэтан получен из тщательно очищенного дифенилэтана гидрированием в присутствии скелетного никеля при 180—245° 125 *атм*. 1,2-дициклогексилэтан был подвергнут очистке при помощи хроматографической адсорбции на силикагеле, после чего перегнан в вакууме на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок и имел следующие константы: т. пл. +11,35°; т. кип. 127,8° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4758; d_4^{20} 0,8742; найдено *MR* 62,83; вычислено для $C_{14}H_{26}$ *MR* 62,45.

Полученный препарат, по-видимому, значительно чище описанных в литературе.

Δν : 195 (27), 202 (25), 261 (13, ш), 337 (1), 393 (0), 435 (21), 445 (21), 469 (0), 535 (2), 549 (2), 582 (5), 638 (0), 779 (35, ш), 798 (80), 842 (35), 860 (0), 889 (4), 911 (4), 933 (2), 971? (14), 1032 (110), 1053 (25), 1082 (17), 1103 (11, ш), 1160 (12), 1180 (12), 1201? (12), 1235 (2), 1263 (80), 1294 (20), 1346 (29), 1365 (18), 1443 (140), 1463 (9), 2670 (10, ш), 2739 (2), 2848 (470), 2893 (50, фон), 2918 (370), 2938 (360).

цис-Декалин получен разгонкой в вакууме на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок смеси стереоизомеров, предварительно освобожденной при помощи хроматографической адсорбции на силикагеле от примесей нафталина и тетралина: т. кип. 70,0° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,8962; найдено MR 43,90; вычислено для $C_{10}H_{18}$ MR 43,98. Литературные данные [11]: т. кип. 195,69° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4810, d_4^{20} 0,8965.

$\Delta\nu$: 320 (16), 355 (16), 378 (27), 444 (8), 513 (2), 597 (70), 745 (100), 796 (23), 835 (11) 852 (40), 888 (3), 932 (10), 972 (14), 982 (27), 1013 (28), 1043 (110), 1073 (28), 1089 (14) 1110 (3, ш), 1143 (2), 1167 (13), 1219 (14), 1244 (75), 1270 (60), 1309 (0), 1332 (8, ш) 1345 (27, ш), 1444 (100, ш), 1466 (23), 2856 (430), 2863 (430), 2895 (290), 2920 (520) 2934 (530, ш).

транс-Декалин. Продажный декалин обработан хлористым алюминием при комнатной температуре в течение 12 *ч*, затем подвергнут хроматографической адсорбции для отделения от нафталина и тетралина, перегнан на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок и вновь подвергнут хроматографической очистке: т. кип. 187,3° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4687; d_1^{20} 0,8697; найдено MR 44,21; вычислено для $C_{10}H_{18}$ MR 43,98. Литературные данные [11]: т. кип. 187,25° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 0,8699.

Полученный препарат может содержать незначительную примесь цис-декалина.

$\Delta\nu$: 304 (13, ш), 408 (150), 494 (110), 564 (5), 755 (80), 849 (50), 878 (24), 904 (2), 933 (1), 994 (29, ш), 1058 (140), 1090 (2), 1141 (14), 1162 (43), 1232 (40), 1256 (120), 1349 (20), 1365 (65), 1448 (130), 1460 (20, ш), 2660 (12), 2691 (2), 2831 (480, ш), 2853 (530), 2891 (250), 2916 (540), 2935 (620)

Гидриндан получен гидрированием гидриндена с никелевым скелетным катализатором при 200° и 140 *атм*. Препарат обработан концентрированной серной кислотой и перегнан на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Так как выделить стереоизомеры во вполне чистом виде не удалось, изучалась одна из фракций, в которой, по-видимому, преобладает транс-гидриндан и которая имеет: т. кип. 162,0—163,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,8601; найдено MR 39,78; вычислено для C_9H_{16} MR 39,36. Литературные данные [14]: цис-гидриндан — т. кип. 166° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4713; d_4^{20} 0,8815; транс-гидриндан, т. кип. 159—160° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4638; d_4^{20} 0,8630.

$\Delta\nu$: 242 (0, ш), 301 (3), 327 (6), 411 (8), 424 (33), 471 (7), 497 (32), 526 (1), 572 (7, ш), 669 (2, ш), 750 (3), 768 (28), 776 (27), 804 (6), 839 (10), 853 (6), 891 (25), 907 (10), 930 (9), 973 (5), 1000 (8), 1029 (10, ш), 1044 (25), 1054 (20), 1078 (7, ш, дв), 1126 (9), 1159 (3), 1189 (8, ш, дв), 1244 (10, ш), 1263 (14), 1297 (4), 1311 (3), 1340 (13), 1367 (17), 1447 (95), 1468 (8, ш), 2662 (3, ш), 2722 (5), 2852 (270), 2887 (190), 2923 (500), 2932 (650), 2957 (220).

Гидринден. Получен гидрированием индена в автоклаве при комнатной температуре в присутствии скелетного никеля. Препарат перегнан на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Гидринден имел: т. кип. 177,2—177,4° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5383; d_4^{20} 0,9640; найдено; MR 38,36; вычислено для C_9H_{10} MR 37,96. Литературные данные [12]: т. кип. 177,5—178,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5383; d_4^{20} 0,9639.

$\Delta\nu$: 197 (130, ш, фон), 236 (8, ш, фон), 258 (8, ш, фон), 419 (6), 520 (180), 584 (55), 605 (0), 740 (75), 756 (65), 835 (8, ш), 856 (75), 908 (37), 998 (28), 1026 (310), 1106 (1, ш), 1156 (43, ш), 1180 (4), 1204 (90), 1220 (41), 1271 (27, дв), 1322 (40), 1439 (130), 1459 (18), 1585 (44), 1607 (55), 2845 (190), 2866 (14), 2892 (190), 2913 (120), 2952 (240, ш), 3022 (8), 3043 (270), 3072 (130).

Обсуждение результатов опытов

В более ранних работах этой серии были приведены спектры монозамещенных пятичленных нафтенов от метил- до н. амилциклопентана [3].

К этим результатам в настоящее время добавляются данные еще для трех углеводородов: н. гексил-, н. гептил- и н. октилциклопентана. Сопоставление спектров, изученных в работе [3] с исследованными в данной работе, позволяет установить ряд закономерностей.

Спектры монозамещенных циклопентановых углеводородов содержат много слабых и диффузных линий. Большинство частот в этом ряду углеводородов совпадает между собой; различие, как правило, наблюдается лишь в области 150—600 *см*$^{-1}$. Находящаяся здесь наиболее сильная деформационная частота с увеличением радикала сдвигается в область малых частот [от 534 (18) *см*$^{-1}$ в метилциклопентане до 237 (5) *см*$^{-1}$ в н.октилциклопентане]. Во всех этих спектрах присутствует также линия 890 *см*$^{-1}$, относящаяся к полносимметричному колебанию пятичленного кольца. Представляет интерес проследить за изменением интенсивности в максимуме, рассчитанной на одну молекулу для данного колебания монозамещенных углеводородов. Результаты измерений приведены в таблице. Как видно из таблицы, интенсивность на молекулу для частоты 890 *см*$^{-1}$ приблизительно постоянна. В этой же таблице приведены интенсивности линии 1305 *см*$^{-1}$, относящейся к колебаниям CH_2-группы.

Таблица

$\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$	Структурная формула							
	—C	—C_2	—C_3	—C_4	—C_5	—C_6	—C_7	—C_8
890	49	37	38	47	46	54	48	52
1305	6	2	10	19	24	33	55	55

Можно было ожидать, что интенсивность линии 1305 *см*$^{-1}$ будет расти с увеличением цепочки, т. е. с увеличением числа групп CH_2 и действительно наблюдается рост интенсивности указанной линии. Уменьшение интенсивности в случае этилциклопентана возможно вызвано ошибкой в оценке интенсивности, так как интенсивность в этом случае оценивалась визуально. Рост интенсивности с увеличением числа групп CH_2 в молекуле имеет место и для линии 1445 *см*$^{-1}$. Но здесь ход интенсивности несколько искажен наложением соседней линии 1455 *см*$^{-1}$.

Из углеводородов с двумя циклами нами были исследованы: дициклогексил, дициклогексилметан и дициклогексилэтан. Данные, полученные нами для дициклогексила, хорошо согласуются с данными Хана и Мацуно [15] как по частотам, так и по относительному распределению интенсивности внутри спектра. Обращает на себя внимание сходство спектров дициклических углеводородов между собой и с монозамещенными циклогексанами [3].

В литературе имеется много работ, посвященных исследованию цис- и транс-декалина [16—18]. Однако большинство авторов исследовало смесь этих двух форм. Наиболее чистыми были препараты у Ранка, который исследовал их фотоэлектрическим методом. Сравнение наших данных с результатами Ранка [18] показывает, что для ряда линий мы имеем расхождение в частотах до 6—8 *см*$^{-1}$. Эти расхождения, вероятно, обусловлены какими-то ошибками в фотоэлектрической методике. Распределение интенсивности внутри спектра качественно согласуется с нашими результатами. Наши препараты мы тщательно исследовали спектроскопически на посторонние примеси и на примесь одной формы в другой. Было установлено, что нафталин и тетралин в обеих формах отсутствуют.

Спектр транс-формы менее богат линиями, что обусловлено наличием у молекулы центра симметрии и альтернативным запретом, линии резки и

интенсивны. У цис-формы число линий больше и линии менее интенсивны. Спектры цис-и транс-форм, хотя и имеют много общих линий, все же имеют ряд достаточно интенсивных линий, которые позволяют хорошо отличать их друг от друга. Такими линиями являются следующие:

для цис-декалина: 378 (27), 597 (70) и 1043 (110) $см^{-1}$,
для транс-декалина: 408 (150), 494 (110) и 1058 (140) $см^{-1}$.

Эти данные позволили нам оценить примеси одной формы в другой. Спектроскопические результаты указывают, что препараты разделены достаточно хорошо; если одна форма и присутствует в другой, то в количествах меньше одного процента.

Исследованные нами спектры гидриндена и гидриндана достаточно хорошо согласуются с данными других авторов [19—21] как в отношении частот, так и в отношении распределения интенсивностей внутри спектра.

Отдельные препараты получены: дициклогексилметан—М. Ю. Лукиной, дициклогексилэтан — Е. А. Михайловой, цис-декалин — О. Д. Стерлиговым, за что авторы выражают им свою благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Приведены спектры комбинационного рассеяния следующих углеводородов: трех моноциклических циклопентановых, трех дициклических циклогексановых и четырех бициклических с конденсированными кольцами. Все интенсивности в максимуме определены фотометрически.

2. На примере углеводородов C_{11}—C_{13} подтверждено, что для монозамещенных циклопентановых углеводородов интенсивность на молекулу для частоты 890 $см^{-1}$ приблизительно постоянна.

3. Отмечено сходство спектров дициклогексила, дициклогексилметана и 1,2-дициклогексилэтана между собой и с монозамещенными циклогексановыми углеводородами.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 13.
2. П. А. Бажулин, М. Ф. Бокштейн, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Е. И. Марголис, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 198.
3. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, О. П. Соловова, М. Б. Турова-Поляк и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 7.
4. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, А. В. Коперина, А. Ф. Платэ и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 480.
5. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 501.
6. П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физ. 11, 456 (1947).
7. П. А. Бажулин, А. В. Коперина, А. Л. Либерман, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 709.
8. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, серия физ. 19, 225 (1955).
9. П. А. Бажулин, А. И. Соколовская, Н. А. Беликова, А. Л. Либерман и А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1130.

10. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский «Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов», Изд. АН СССР. 1956 г. Москва.
11. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
12. E. B. Evans, J. Inst, Petr. Techn. 24, 537 (1938).
13. Н. Д. Зелинский, Собрание трудов 3, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955, стр.92.
14. W. Hückel, M. Sachs, J. Yantschulewitsch, F. Nerdel, Lieb. Ann. 518, 155 (1935).
15. K. Matsuno, K. Han, Bull. Chem. Soc, Japan, 11, 321 (1936).
16. S. K. Jatkar, Indian Journ. Phys. 9, 545 (1935).
17. B. D. Saksena, Proc. Ind. Acad. Sci. 8A, 73 (1938).
18. D. H. Rank, R. W. Scott, M. R. Fenske, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 816 (1942).
19. W. G. Braun, D. F. Spooner, M. R. Fenske, Anal. Chem. 22, 1074 (1950).
20. K. W. F. Kohlrausch, R. Seka, Ber. deutsch. Chem. Ges. 71, 1551(1938).
21. H. Fromherz, H. Buren, L. Thaler, Angew. Chem. A59, 142 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Э. М. БРАЙНИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ ТЕТРААЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИРКОНИЯ

Клешнеобразные соединения циркония изучены мало. Известно несколько клешнеобразных соединений циркония с β-дикетонами, в которых цирконий проявляет координационное число, равное восьми. Некоторые из них получены по методу Бильца [1] при взаимодействии β-дикетонов и водного раствора соли циркония в присутствии соды, другие — в процессе двухфазной экстракции [2, 3]. Химические превращения этих соединений не исследовались. Кроме того, описаны некоторые другие клешнеобразные соединения циркония [4, 5], полученные, например, при взаимодействии фенилгликолевой кислоты с цирконилхлоридом. Для шести координационных клешнеобразных соединений циркония известны некоторые галоидные соединения типа (I) и (II) [6—8]. Они синтезированы взаимодействием β-дикетонов, оксикетонов, оксиальдегидов, оксикислот и их эфиров с четыреххлористым цирконием в безводных растворителях.

$$\left(R\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown O \cdots \diagup\end{matrix}\right)_3 ZrCl \quad \text{и} \quad \left(R\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown O \cdots \diagup\end{matrix}\right)_2 ZrCl_2$$

(I) (II)

Хлористый триацетилацетонат циркония можно превратить в декагидрат тетраацетилацетоната циркония действием ацетилацетона в присутствии воды и соды [6]. Хлористый тридибензоилметан циркония можно перевести в хлористый триацетилацетонат циркония действием избытка ацетилацетона в безводных условиях [6]. Однако упомянутые методы не являются общими. Так, к отрицательному результату привели попытки применения метода Бильца к гомологам ацетилацетона и к бензоилацетону [6],а также попытки получения восьми координационных клешнеобразных соединений циркония прямым действием четыреххлористого циркония, например на такие соединения, как бензоилацетон или салициловый альдегид [6, 8].

Настоящая работа посвящена изучению обменных реакций тетраацетилацетоната циркония, являющегося одним из легко доступных клешнеобразных соединений. Было интересно изучить возможность перехода от тетраацетилацетоната циркония к другим менее доступным клешнеобразным соединениям восьмикоординационного циркония. С другой стороны, казалось интересным изучить возможность перехода к шести координационным соединениям циркония, а также к алкилортоцирконатам.

При взаимодействии тетраацетилацетоната циркония и бензоилацетона удалось обменять остатки одного β-дикетона на остатки другого β-дикетона и получить тетрабензоилацетонат циркония. Как было выше упомянуто, тетрабензоилацетонат циркония не удавалось получить другими способами.

Взаимодействие тетраацетилацетоната циркония с салициловым альдегидом протекает с образованием клешнеобразного соединения $(OC_6H_4CHO)_4Zr$, которое также не удалось получить другим путем [8]. Это твердый продукт, трудно растворимый в органических растворителях

и легко образующий прочные комплексы, например двойное соединение с одной молекулой хлороформа $(OC_6H_4CHO)_4Zr \cdot CHCl_3$.

При действии ацетоуксусного эфира на тетраацетилацетонат циркония образуется соединение следующего состава:

$$\left(\begin{array}{l} C_2H_5O \diagdown \\ \quad C{=}O \cdots \\ HC \\ \quad C{-}O \diagup \\ CH_3 \diagup \end{array} \right)_4 Zr$$

Соединение представляет собой вязкую жидкость, перегоняющуюся в глубоком вакууме.

Тетраацетилацетонат и тетрабензоилацетонат циркония легко реагируют с хлористым ацетилом с образованием соответствующих хлоридов циркония. Эти соединения описаны в литературе и в данном случае представляет интерес способ перехода от клешнеобразных восьмикоординационных соединений циркония к шестикоординационным соединениям циркония. Хлористый трибензоилацетонат циркония получен также обменной реакцией хлористого триацетилацетоната циркония и бензоилацетона.

При взаимодействии тетраацетилацетоната циркония с избытком бутилового и бензилового спиртов получены соответственно бутилортоцирконат и бензилортоцирконат. Таким образом, оказалось возможным перейти от клешнеобразных соединений циркония к простым эфирам ортоциркониевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проведены в условиях, исключающих доступ влаги воздуха, и с сухими веществами.

Взаимодействие тетраацетилацетоната циркония с бензоилацетоном

$$\left[\text{Получение} \quad \left(CH \begin{array}{l} \nearrow (C_6H_5)CO \diagdown \\ \searrow (CH_3)C{=}O \cdots \end{array} \right)_4 Zr \right]$$

Смесь 4,87 *г* (0,01 *мол*) тетраацетилацетоната циркония и 6,48 *г* (0,04 *мол*) бензоилацетона нагревалась до 100°, при этом образовался прозрачный расплав, от которого при 20—25 *мм* давления и 100° был медленно отогнан ацетилацетон. Выход количественный. Твердый остаток был очищен перекристаллизацией из бензола. Продукт плавится при 200—202°; плохо растворим в бензоле, лучше — в диоксане.

Найдено %: C 65,38; 65,40; H 5,20; 5,05; Zr 12,32; 12,18
$(C_{10}H_9O_2)_4Zr$. Вычислено %: C 65,26; H 4,93; Zr 12,40

Действие салицилового альдегида на тетраацетилацетонат циркония

$$\left[\text{Получение} \quad \left(\begin{array}{l} \quad H \diagdown \\ \qquad C{=}O \cdots \\ C_6H_4 \\ \qquad {-}O \diagup \end{array} \right)_4 Zr \right]$$

Раствор 5 *г* тетраацетилацетоната циркония в 30 *мл* салицилового альдегида нагревался в вакууме для отгонки ацетилацетона. По мере отгона ацетилацетона из реакционной смеси выделялся желтый осадок: было добавлено еще 30 *мл* салицилового альдегида и операция продолжена. Полученный осадок 5,5 *г* отфильтрован, промыт петролейным эфиром и высушен током сухого воздуха. Продукт практически не растворим при нагревании в петролейном и серном эфире, плохо растворим в диоксане, бензоле, несколько лучше — в салициловом альдегиде, хлороформе и дихлорэтане. После перекристаллизации из салицилового альдегида плавится при 204—206°

Найдено %: C 61,82; 61,59; H 3,86; 3,88;
Zr 12,38; 12,19

$(OC_6H_4CHO)_4Zr \cdot 1{,}5\,OHC_6H_4CHO$. Вычислено %: C 60,90; H 3,85; Zr 12,13

В другом опыте сырой продукт был перекристаллизован из хлороформа. Это соединение имело температуру плавления 210—212°

Найдено %: C 50,44; 50,30; H 2,96; 3,31;
Cl 15,01; 14,85; Zr 13,04 12,98:

$(OC_6H_4CHO)_4 \cdot Zr \cdot CHCl_3$. Вычислено %: C 50,09; H 3,04; Zr 13,13; Cl 15,30

Только после длительного нагревания при 50—60° и $2 \cdot 10^{-3}$ *мм* соединение не содержало хлороформа

Найдено %: C 58,52; 58,65; H 3,30; 3,26;
Zr 16,14; 15,66;

$(OC_6H_4CHO)_4Zr$. Вычислено %: C 58,40; H 3,50; Zr 15,86

Полученное соединение представляет собой светло-желтый порошок, плавящийся при 207—210°.

Действие ацетоуксусного эфира на тетраацетилацетонат циркония

[Получение $\left(\begin{array}{l} C_2H_5O \\ HC-C{=}O \\ \;\,\| \\ CH_3-C-O \end{array}\right)_4 Zr$]

5 *г* тетраацетилацетоната циркония залиты 40 *мл* ацетоуксусного эфира. Смесь ацетилацетона и ацетоуксусного эфира отогнана при 40 *мм* и 90—110°. Операция повторена до полной отгонки ацетилацетона и избытка ацетоуксусного эфира. Общая продолжительность реакции составляет 8—10 *ч*. Выход близок к количественному. Вязкий остаток перегнан при $8 \cdot 10^{-3}$ *мм*.

Найдено %: C 47,52; 47,53; H 5,74; 5,63:
Zr 15,20; 15,15;

$(C_6H_9O_3)_4Zr$. Вычислено %: C 47,45; H 5,97; Zr 15,03

Действие хлористого ацетила на тетраацетилацетонат циркония

[Получение хлористого триацетилацетоната циркония]

К раствору 9,74 *г* (0,02 *мол*) тетраацетилацетоната циркония в бензоле добавлено 1,56 *г* (0,02 *мол*) хлористого ацетила в бензоле. Реакционная смесь была нагрета в течение 2 *ч* при 95—100°. После отгона растворителя твердый продукт перекристаллизован из бензола. Получено 5,8 *г* вещества, что соответствует 68% от теорет.

Найдено %: C 42,41; 42,62; H 4,87; 4,81;
Zr 21,65; 21,47; Cl 8,55; 8,54

$(C_5H_7O_2)_3ZrCl$. Вычислено %: C 42,55; H 4,96; Zr 21,40; Cl 8,38

Полученный этим путем хлористый триацетилацетонат циркония плавится при 155—157°. Было сделано определение молекулярного веса криоскопическим путем в бензоле

Найдено : *M* 447; 445
$(C_5H_7O_2)_3ZrCl$. Вычислено : *M* 423,8

Следует отметить, что хлористый триацетилацетонат циркония, полученный нами по методу, описанному в литературе [6] взаимодействием ацетилацетона и четыреххлористого циркония, также плавится при 156—157°, в то время как литературные данные для температуры плавления этого монохлорида 100—101°.

Взаимодействие тетрабензоилацетоната циркония и хлористого ацетила

[Получение хлористого трибензоилацетоната циркония]

2,18 *г* (0,003 *мол*) тетрабензоилацетоната циркония растворены в 15 *мл* бензола; при охлаждении постепенно добавлены 0,23 *г* (0,003 *мол*) хлористого ацетила в 5 *мл* бензола. Реакционную смесь нагревали в течение 2,5 *ч*, после чего от прозрачной жидкости отогнан растворитель. Полученный остаток перекристаллизован три раза из бензола. Продукт плавился после второй и третьей перекристаллизации при 146—147,5°. Вес очищенного продукта 0,95 *г*, что соответствует 50% от теорет Литературные данные для хлористого трибензоилацетоната циркония [6]: т. пл. 126—127°.

Найдено %: C 59,13; 59,34; H 4,57; 4,51;
Zr 14,64; 14,75; Cl 5,61; 5,32
$(C_{10}H_9O_2)_3Zr$. Вычислено %: C 59,03; H 4,46; Zr 14,96; Cl 5,81

Взаимодействие хлористого триацетилацетоната циркония и бензоилацетона

[Получение $(C_{10}H_9O_2)_3ZrCl$]

К 2,43 *г* (0,015 *мол*) бензоилацетона добавлены 2,12 *г* (0,005 *мол*) хлористого триацетилацетоната циркония. Реакционная смесь нагрета до 110°; от прозрачного расплава отогнан ацетилацетон при пониженном давлении. Остаток перекристаллизован три раза из бензола. После второй и третьей перекристаллизации продукт плавился при 145,5—147,5°. Вес очищенного вещества 1,58 *г*, что составляет 50% от теорет.

Найдено %: C 59,39; 59,35; H 4,52; 4,61;
Zr 14,65; 14,75; Cl 5,71

н.Бутилортоцирконат $(C_4H_9O)_4Zr$

Раствор 4,87 *г* тетраацетилацетоната циркония в 30 *мл* н. бутилового спирта нагревался в течение 30 *мин* до 115—117° и затем была медленно отогнана смесь ацетилацетона и бутилового спирта до прекращения реакции на ацетилацетон в отгоне (проба с $FeCl_3$). Операция была повторена до получения отрицательной пробы на ацетилацетон в реакционной смеси, после чего избыток бутилового спирта был отогнан при 10^{-4} *мм*. Общая продолжительность реакции составляет 10—12 *ч*. Сырой продукт весил 3,52 *г*, что составляет ~ 92% от теорет.

Полученный н. бутилортоцирконат был перегнан при $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мм*.

Найдено %: C 49,81; 49,80; H 9,36; 9,29;
Zr 23,91; 23,60
$(C_4H_9O)_4Zr$. Вычислено %: C 49,65; H 9,46; Zr 23,79

Бензилортоцирконат $(C_6H_5CH_2O)_4Zr$

Раствор 5,3 *г* тетраацетилацетоната циркония в 30 *мл* бензилового спирта нагревался в вакууме (40 *мм*), при этом медленно отгонялась смесь

ацетилацетона и бензилового спирта. Операция повторена до прекращения реакции на ацетилацетон в реакционной смеси (проба с $FeCl_3$), послечего при пониженном давлении был отогнан бензиловый спирт. Полученный вязкий продукт растворен в петролейном эфире, отфильтрован от мути и после отгонки растворителя остаток нагревался при 120—140° (0,5 *мм*) в течение 2 *ч* для освобождения от летучих веществ. Анализирован неперегнанный продукт. Получено 5 *г* вещества, выход 89% от теорет.

Найдено %: C 64,29; 64,35; H 5,49; 5,46; Zr 17,57; 17,32
$(C_6H_5CH_2O)_4Zr$. Вычислено %: C 64,69; H 5,43; Zr 17,50

Бензилортоцирконат представляет собой очень вязкую жидкость, которая при перегонке ($2 \cdot 10^{-4}$ *мм*) разлагается с образованием бензилового спирта и полимера.

ВЫВОДЫ

1. На примерах взаимодействия тетраацетилацетоната циркония в безводных условиях с бутиловым и бензиловым спиртами, с бензоилацетоном, салициловым альдегидом и ацетоуксусным эфиром показана возможность полного замещения одних клешнеобразных групп на другие, а также на алкокси- и бензилокси-группы.

2. Этим путем синтезированы бутилортоцирконат и не описанные ранее следующие соединения:

$(C_6H_5CH_2O)_4Zr$, $\left(CH{<}\begin{matrix}(C_6H_5)C-O\\(CH_3)C=O\end{matrix}{>}\right)_4Zr$; $\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}(H)C=O\\O\end{matrix}{>}\right)_4Zr \cdot CHCl_3$;

$\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}(H)C=O\\O\end{matrix}{>}\right)_4Zr$; $\left(\begin{matrix}C_2H_5O-C=O\\HC\\CH_3-C-O\end{matrix}{>}\right)_4Zr$

3. Взаимодействием тетраацетилацетоната и тетрабензоилацетоната циркония и хлористого ацетила в эквимолекулярных отношениях получен хлористый триацетилацетонат циркония $(C_5H_7O_2)_3ZrCl$ и хлористый трибензоилацетонат циркония $(C_{10}H_9O_2)_3ZrCl$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Biltz, I. A. Clinch, Z. Anorg. chem. **40**, 218 (1904).
2. E. H. Huffman, L. I. Beanfalt, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3179 (1949); R. E. Connick, W. H. McVey, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3182 (1949); B. G. Schultz, E. M. Larsen, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3611 (1950); R. E. Connick, W. H. Reas, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1171 (1951); E. M. Larsen, G. Terry, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1560 (1953).
3. E. M. Larsen, G. Terry, L. Leddy, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5107 (1953).
4. R. B. Hahn, I. Weber, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4777 (1955).
5. H. B. Jonassen, W. R. De Monsabert, J. Am. Chem. Soc. **76**, 6025 (1954).
6. G. T. Morgan, A. R. Bowen, J. Chem. Soc. **125**, 1252 (1924).
7. W. Dilthey, J. prakt. Chem. **111**, 147 (1925).
8. G. Jantsch, J. prakt. Chem. **115**, 7 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 1

М. И. КАБАЧНИК и П. А. РОССИЙСКАЯ

О РЕАКЦИИ ХЛОРАЦЕТИЛХЛОРИДА, ТРИХЛОРАЦЕТИЛХЛОРИДА И ФОСГЕНА С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ

Несколько лет назад, изучая реакцию образования α-кетофосфиновых эфиров из галоидных ацилов и триалкилфосфитов [1], мы столкнулись с примерами аномального течения этой реакции, которое приводило к изомерным производным, не содержащим кетогруппы. Ранее мы показали, что обычно галоидные ацилы гладко реагируют с триалкилфосфатами по типу арбузовской перегруппировки с образованием эфиров α-кетофосфиновых кислот:

$$RCOCl + P(OR')_3 \rightarrow \underset{(I)}{RCOPO(OR')_2} + R'Cl$$

Эфиры α-кетофосфиновых кислот характеризуются ярко выраженными карбонильными реакциями, свойственными лишь соединениям с высокоактивной карбонильной группой [2]. Так, они не только легко образуют гидразоны и семикарбазоны в кислой среде, но и присоединяют бисульфит натрия, со спиртами образуют хорошо кристаллизующиеся полуацетали, а при омылении претерпевают распад галоформенного типа. Вполне естественно было заключить, что повышенная, по сравнению с кетонами, активность карбонильной группы вызвана влиянием соседней фосфиновой группировки. Нам казалось интересным получить вещества с еще более активной карбонильной группой путем помещения последней между двумя фосфиновыми группировками или между фосфиновой группировкой и хлорсодержащими группами. Для синтеза веществ, содержащих подобные сочетания атомов, мы хотели применить реакции триалкилфосфитов с хлорангидридами хлорсодержащих кислот (хлоруксусной, трихлоруксусной) и угольной, которые, как казалось, должны были протекать по схемам

$$CH_2ClCOCl + 2P(OR)_3 \rightarrow (RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-CH_2CO\underset{\overset{\|}{O}}{P}(OR)_2 \quad (II)$$

$$CCl_3COCl + 2P(OR)_3 \rightarrow (RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-CCl_2-CO\underset{\overset{\|}{O}}{P}(OR)_2 \quad (III)$$

$$COCl_2 + 2P(OR)_3 \rightarrow (RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-CO-\underset{\overset{\|}{O}}{P}-(OR)_2 \quad (IV)$$

Однако результаты оказались неожиданными.

Фосген гладко реагирует с триметилфосфитом по типу реакции А. Е. Арбузова с выделением хлористого метила и образованием метилового эфира хлорформилфосфиновой кислоты:

$$COCl_2 + P(OCH_3)_3 \rightarrow \underset{(V)}{ClCOP(O)(OCH_3)_2} + CH_3Cl$$

При действии второй молекулы фосфита на эфир хлорформилфосфиновой кислоты снова имеет место арбузовская перегруппировка и образуется эфир карбонилдифосфиновой кислоты (VI):

$$\underset{\substack{\| \\ O}}{ClCOP}(OCH_3)_2 + P(OCH_3)_3 \rightarrow (CH_3O)_2\underset{\substack{\| \\ O}}{P}\underset{\substack{\| \\ O}}{CO}P(OCH_3)_2 \quad (VI)$$

Это — непрочное вещество, изменяющееся при перегонках в вакууме 1—2 мм и легко гидролитически распадающееся с образованием диметилфосфористой кислоты.

Вопреки ожиданиям, полученное вещество не оказалось соединением с ярко выраженными карбонильными реакциями. Нам не удалось получить нитрофенилгидразона или семикарбазона этого вещества, однако оно образует прочный, но не кристаллизующийся гидрат (VII):

$$\left[(CH_3O)_2P(=O)\right]_2CO + H_2O \rightarrow \left[(CH_3O)_2P(=O)\right]_2C(OH)_2 \quad (VII)$$

Можно напомнить для сравнения, что мезоксалевая кислота обычно известна в виде гидрата с одной молекулой воды, в отношении которого есть все основания полагать, что он имеет структуру α-гликоля.

Реакция хлорацетилхлорида и трихлорацетилхлорида с триалкилфосфитами протекает энергично. При этом с хорошим выходом образуются соединения, имеющие состав, отвечающий продуктам «нормальных» реакций, приведенных выше (II) и (III). Однако свойства этих веществ свидетельствуют против такого строения. Эти вещества вовсе не дают карбонильных реакций: они не образуют фенилгидразонов или семикарбазонов, не присоединяют бисульфита натрия, не образуют гидратов или полуацеталей, не дают цветных реакций на карбонильную группу. Для вещества (II) можно было предположить энольное строение (II б);

$$\underset{(IIa)}{(RO)_2\underset{\substack{\| \\ O}}{P} - CH_2CO - \underset{\substack{\| \\ O}}{P}(OR)_2} \rightleftarrows \underset{(IIб)}{(RO)_2\underset{\substack{\| \\ O}}{P} - CH = \underset{\substack{| \\ HO}}{C} - \underset{\substack{\| \\ O}}{P}(OR)_2}$$

Однако проба с хлорным железом дала отрицательный ответ.

Мы изучили кислый гидролиз этих веществ. Можно было ожидать в соответствии со структурами (II) и (III), что при кислом гидролизе вещество (II) будет отщеплять молекулу фосфористой кислоты с образованием фосфонуксусной кислоты, устойчивой к гидролизу [3]:

$$(RO)_2\underset{\substack{\| \\ O}}{P}CH_2\underset{\substack{\| \\ O}}{CO}P(OR)_2 \xrightarrow{H_2O} (HO)_2\underset{\substack{\| \\ O}}{P}\ CH_2COOH + H_3PO_3 + ROH$$

Оказалось, что при кислом гидролизе имеет место полная минерализация фосфора с образованием одной молекулы фосфористой и одной молекулы фосфорной кислоты. Такого же рода результат был получен при изучении кислого гидролиза вещества, полученного из трихлорацетилхлорида. Результаты экспериментов заставили нас предположить для каждого из

изучаемых веществ одно из двух возможных строений (VIII) или (IX) и (X) или (XI):

$$CH_2=C(PO(OR)_2)(OPO(OR)_2) \quad (VIII)$$

$$CH_2-C(PO(OR)_2)_2 \text{ (эпоксид, через O)} \quad (IX)$$

$$CCl_2=C(PO(OR)_2)(OPO(OR)_2) \quad (X)$$

$$CCl_2-C(PO(OR)_2)_2 \text{ (эпоксид, через O)} \quad (XI)$$

Вещества (VIII) и (X) при гидролизе должны распадаться с образованием уксусной или дихлоруксусной кислот, фосфорной и фосфористой кислот. Вещества же (IX) и (XI) должны были образовать, вообще говоря, более прочные оксидифосфиновые кислоты (XII) и (XIII):

$$HOCH_2-C(OH)(PO(OH)_2)_2 \quad (XII)$$

$$HOOC-C(OH)(PO(OH)_2)_2 \quad (XIII)$$

Однако, если, благодаря большой перегруженности центрального атома углерода электроотрицательными радикалами, произойдет гидролитическое отщепление одной фосфиновой группировки в виде фосфорной кислоты, то образуется промежуточно кетофосфиновая кислота, каторая распадется с образованием молекулы фосфористой кислоты, и результат кислого гидролиза окажется тем же, что и в случаях (VIII) и (X). Таким образом, вопрос о строении продуктов реакции остался открытым, и это удержало нас от публикации вышеприведенных данных.

В последнее время Перков [4] показал, что галоидированные альдегиды реагируют с триалкилфосфитами не по типу арбузовской перегруппировки [5], а с образованием виниловых эфиров фосфорной кислоты:

$$P(OR)_3 + CHOCCl_3 \rightarrow (RO)_2P(=O)OCH=CCl_2 + RCl$$

Позже, американские исследователи [6—8] и Пудовик, и Лебедева [9] на большом числе примеров подтвердили это: α-хлорированные альдегиды и кетоны, реагируя с триалкилфосфитами, отклоняются от обычной схемы арбузовской перегруппировки, присоединяясь к фосфору не углеродом, а кислородом. Предполагается, что промежуточным продуктом этой реакции является α-окись (XIV):

$$(RO)_3P-CHCCl_3 \text{ (цикл через O)} \quad (XIV)$$

Обсуждаются и другие возможности. В свете этих данных становится ясным строение продуктов реакции триалкилфосфитов с хлорацетилхлоридом и трихлорацетилхлоридом, как (VIII) и (X). Что же касается механизма реакции, то можно полагать весьма вероятным предположение американских авторов [7]: молекула триалкилфосфита атакуется хлоралем таким образом, что к фосфору присоединяется наиболее электрофильный атом молекулы альдегида — карбонильный углерод; образуется α-окись

(XIV). Далее мы полагаем, что это промежуточное соединение (XIV) распадается по системе сопряженных простых связей:

$$R{-}O{-}\underset{OR}{\overset{RO\ \ O}{P}}{-}CH{-}CCl_2{-}Cl \rightarrow RCl + O{=}\underset{OR}{\overset{OR}{P}}{-}O{-}CH{=}CCl_2$$

При реакции трихлорацетилхлорида с триалкилфосфитом в первой стадии происходит нормальная арбузовская перегруппировка

$$CCl_3COCl + P(OR)_3 \rightarrow CCl_3COPO(OR)_2.$$

В образовавшемся эфире трихлорацетофосфиновой кислоты наиболее электрофильным атомом оказывается углерод высокоактивной карбонильной группы, который и присоединяет новую молекулу фосфита:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ \diagdown \\ CO + P(OR)_3 \\ \diagup \\ (RO)_2P \\ \| \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CCl_3 \quad O \\ \diagdown \ \diagup \ \diagdown \\ C — P(OR)_3. \\ \diagup \\ (RO)_2P \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Отщепление RCl завершает образование конечного продукта

$$Cl{-}CCl_2{-}\underset{P(O)(RO)_2}{C}{<}^{O}_{}{>}\overset{O{-}R}{P}(OR)_2 \longrightarrow CCl_2{=}\underset{(RO)_2P{=}O}{C}{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OR)_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир хлорформилфосфиновой кислоты (V). В 37,2 *г* триметилфосфита при охлаждении пропускался ток сухого фосгена; обильно выделялся хлористый метил. По окончании реакции (теоретический привес, исчезновение запаха фосфита) через реакционную смесь пропускался ток углекислоты при нагревании до 50°. Затем смесь расфракционировывалась в вакууме. После двух разгонок получено 32,0 *г* (61,8%) бесцветной прозрачной жидкости с т. кип. 66—67° (11 мм); d_4^{20} 1,3282; n_D^{20} 1,4116; найдено *MR* 32,29; вычислено *MR* 32,16

Найдено %: P 18,07; 17,80
$C_3H_6O_4PCl$. Вычислено %: P 17,98

Метиловый эфир карбонилдифосфиновой кислоты (IV). 32,0 *г* метилового эфира хлорформилфосфиновой кислоты и 23,1 *г* триметилфосфита нагревались в колбе с обратным холодильником 4 *ч* на водяной бане и затем 1,5 *ч* на масляной бане при 140°. Во время реакции через жидкость пропускался ток сухой углекислоты. По окончании нагревания (исчезновение запаха фосфита) реакционная смесь нагревалась в вакууме при 100° в течение 30 *мин* и расфракционировывалась. Получено 22,2 *г* вещества (48,7%) с т. кип. 126° (2 *мм*). При повторных перегонках вещество разлагается; d_4^{20} 1,3365; n_D^{20} 1,4252; найдено *MR* 47,08; вычислено *MR* 47,03

Найдено %: P 25,12
$C_5H_{12}O_7P_2$. Вычислено %: P 25,20

Гидрат метилового эфира карбонилдифосфиновой кислоты (VI). К 1,81 *г* метилового эфира карбонилдифосфиновой кислоты прибавлено эквивалентное количество воды (0,14 *г*). Через 36 *ч* смесь загустела. При

перегонке в вакууме все перегналось при 1 *мм* при 141—142°. При повторной перегонке температура кипения не изменилась; d_4^{20} 1,3080; n_D^{20} 1,4140; найдено *MR* 50,43; вычислено *MR* 50,07.

Найдено %: P 23,40; 23,41
$C_5H_{14}O_8P_2$. Вычислено %: P 23,50

Действие хлорацетилхлорида на триметилфосфит (VIII R = CH_3). К 13,8 *г* (0,122 *мол*) хлорацетилхлорида постепенно при охлаждении льдом прибавлялось 30,3 *г* (0,244 *мол*) триметилфосфита. Выделялся хлористый метил. Смесь оставлялась на ночь, затем расфракционировывалась в вакууме. Получено 27,0 *г*, с т. кип. 128—130° (85,5%), прозрачной бесцветной жидкости, растворимой в воде и спирте; d_4^{20} 1,3194; n_D^{20} 1,4400; найдено *MR* 51,93; вычислено *MR* 52,31

Найдено %:	C 27,61; 27,77;	H 5,26; 5,32;	P 23,74; 23,81
$C_6H_{14}O_7P_2$. Вычислено %:	C 27,70;	H 5,38;	P 23 86

Вещество не дает окрашивания с хлорным железом, не реагирует с бисульфитом натрия, *p*-нитрофенилгидразином, семикарбазидом, металлическим натрием.

Гидролиз вещества (VIII) (R = CH_3). 1,1223 *г* вещества нагревались на сетке с обратным холодильником с 20 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 1) в течение 15 *ч*. Затем раствор разбавлен водой до 100 *мл*. В 10 *мл* раствора определялась фосфорная кислота осаждением магнезиальной смесью. Получено 0,0449 *г* $Mg_2P_2O_7$. Найдено P^V 11,15%. Вычислено для отщепления одной фосфиновой группировки P^V 11,93%.

Маточник после определения фосфорной кислоты упаривался, подкислялся соляной кислотой и осаждался сулемой. Получено каломели 0,1783 *г*. Найдено P 10,42%. Вычислено для отщепления одной фосфиновой группировки 11,93%.

Реакция хлорацетилхлорида с триэтилфосфитом (VIII; R = C_2H_5). К 11,3 *г* (0,1 *мол*) хлорацетилхлорида постепенно прибавлялось 33,2 *г* (0,2 *мол*) триэтилфосфита. При этом реакционная смесь охлаждалась снаружи так, чтобы температура не поднималась выше 30°. Выделялся хлористый этил. После отгонки остатков хлористого этила в вакууме при 40° продукт реакции перегонялся в вакууме при 1,5 *мм*. Получено (после двух разгонок) 14,9 *г* вещества с т. кип. 132—135°; d_4^{20} 1,1820; n_D^{20} 1,4402; найдено *MR* 70,49; вычислено *MR* 70,78

Найдено %:	C 38,05; 37,90;	H 6,99; 6,77;	P 20,25; 19,95
$C_{10}H_{22}P_2O_7$. Вычислено %:	C 37,98;	H 6,96;	P 19,63

Полученное вещество — бесцветная прозрачная жидкость, хорошо растворимая в воде, спирте, хлороформе, эфире.

Действие трихлорацетилхлорида на триметилфосфит (X; R = CH_3). К 18,7 *г* трихлорацетилхлорида постепенно прибавлено 24,3 *г* триметилфосфита (охлаждение смесью льда и соли). После разгонки получено 17,1 *г* вещества (53,0%) с т. кип. 155—156° (1,5 *мм*). Бесцветная жидкость, не растворимая в воде, растворимая в спирте; d_4^{20} 1,4914; 1,4710; найдено *MR* 61,66; вычислено *MR* 62,04

Найдено %: C 21,83; 21,78; H 3,80; 3,78; P 19,05; 19,08; Cl 21,57
$C_6H_{12}O_7P_2Cl_2$. Вычислено %: C 21,89; H 3,65; P 18,81; Cl 21,56

Омыление вещества (X) (R = CH_3). 0,6238 *г* вещества нагревались на сетке с 20 *мл* HCl (1 : 1) в течение 10 *ч*. Затем раствор разбавлялся водой до 50 *мл*. 10 *мл* этого раствора осаждались сулемой. Получено каломели 0,1688 *г*. Найдено P^{III} 8,88%. Вычислено в случае отщепления одной фосфиновой группировки 9,43%. Маточник после определения фосфори-

той кислоты подкислялся азотной кислотой, и обычным путем в нем опре-
делялся фосфор в виде пирофосфата магния. Получено 0,0417 г $Mg_2P_2O_7$. Найдено P^V 9,31%; вычислено 9,43%.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что фосген реагирует с двумя молекулами триалкилфосфита по типу арбузовской перегруппировки.

2. Хлорацетилхлорид и трихлорацетилхлорид реагируют с триалкилфосфитами с образованием замещенных виниловых эфиров фосфорной кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН **1945**, 364, 597.
2. М. И. Кабачник, П. А. Российская и Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 163.
3. P. Nylen, Ber. **57**, 1023 (1924), **59**, 1119 (1926).
4. W. Perkow. Ber. **87**, 755 (1954); W. Perkow, K. Ullerich, Fr. Meyer, Naturwiss. **39**, 353 (1952); W. Perkow, E. W. Krockow, K. Knoevenagel, Ber. **88**, 662 (1955).
5. А. Е. Арбузов и П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 530.
6. W. F. Barthel, B. H. Alexander, P. A. Giang, S. A. Hall, J. Am. Chem. Soc. **77**, **2424** (1955).
7. J. F. Allen, O. H. Jonson, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2871 (1955).
8. M. S. Kharash, J. S. Bengelsdorf, J. Org. Chem. **20**, 1356 (1955).
9. А. Н. Пудовик и Н. М. Лебедева, ДАН **101**, 889 (1955); ЖОХ **25**, 2235 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 1

Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ЭФИРЫ β-КЕТОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 1. ФОСФОНУКСУСНЫЙ ЭФИР, ФОСФОНАЦЕТОН И ИХ ГОМОЛОГИ

В кратком сообщении [1] нами были изложены работы по синтезу эфиров различных β-кетофосфиновых кислот с целью изучения явлений таутомерии, возможной у соединений этого типа.

Как было показано Арбузовым [2], между карбоксильной и фосфонгруппами имеется глубокая аналогия. Эфиры фосфонуксусной кислоты подобно малоновому эфиру заменяют водород метиленовой группы на металл. Фосфорные аналоги ацетоуксусного эфира — фосфонацетон, синтезированный Разумовым и Петровым [3], бензоилуксусного эфира — фосфонацетофенон, синтезированный Арбузовым и Разумовым [4], реагировали с металлическим натрием. Косолапов [5] показал, что дифосфонметан способен заменять водород метиленовой группы на металл. Другие свойства производных β-кетофосфиновых кислот также указывают на их сходства с β-кетокарбоновыми кислотами [6].

Все эти данные указывают на возможность таутомерии у эфиров β-кетофосфиновых кислот [4, 7]

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OR')_2 \rightleftarrows R-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}=CH\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OR')_2$$

Прямых данных о существовании энольных форм у эфиров β-кетофосфиновых кислот и у аналогов малонового эфира — фосфонуксусного эфира, и тем более о количествах их, в литературе не имеется.

С целью исследования вопроса о существовании энольных форм эфиров β-кетофосфиновых кислот и сопоставления влияния карбоксильной и фосфон-группы на способность к образованию энольных форм нами в 1949 г. были начаты работы по синтезу указанных фосфорных соединений и изучению их химическими и физическими методами.

В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу некоторых замещенных производных фосфонуксусного эфира, фосфонацетона и его метильных производных и результаты титрования этих соединений бромом. Первоначально казалось, что вопрос о наличии таутомерии типа кетоэнольной мог быть легко решен применением классического метода титрования бромом, по Мейеру, и сравнением спектров поглощения незамещенных или монозамещенных производных эфиров β-кетофосфиновых кислот со спектрами двузамещенных производных, для которых таутомерия невозможна. Но, как показали произведенные исследования, в случае фосфорных аналогов ацетоуксусного эфира и других β-кетокарбоновых кислот картина значительно сложнее.

Для синтеза указанных соединений можно было использовать следующие методы:

а) Действие α-галоидокарбонильных соединений на эфиры фосфористой кислоты (перегруппировка А. Е. Арбузова); метод А.

б) Действие солей диалкилфосфористых кислот на α-галоидокарбонильные соединения (реакция Михаэлиса — Беккера); метод Б.

в) Для замещенных производных алкилирование металлических производных β-фосфонкарбонильных соединений галоидными алкилами; метод В

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2Br+P(OR)_3\rightarrow R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OR)_2+RBr \qquad (А)$$

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2Br+NaOP(OR)_2\rightarrow R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OR)_2+NaBr \qquad (Б)$$

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}CHK-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OR)_2+R''Br\rightarrow R'\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R''}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OR)_2+KBr \qquad (В)$$

Казалось, что в результате синтезов по методам А, Б и В должны получаться одни и те же продукты. Как будет показано ниже, константы и свойства соединений, полученных различными методами, значительно разнятся.

Нами были получены описанные в литературе фосфорные аналоги малонового эфира — фосфонуксусный эфир, эфир α-фосфонпропионовой кислоты, эфир α-фосфонизомасляной кислоты — и было проведено титрование их бромом по классическому способу Мейера с применением β-нафтола [8]. Возможность применения метода бромирования, по Мейеру, к органическим производным фосфора типа эфиров фосфонкарбоновых кислот была проверена нами на примере эфира β-фосфонпропионовой кислоты, который в принятых для титрования условиях не реагировал с бромом.

Фосфонуксусный эфир (I) (полученный по методу А и Б), метилфосфонуксусный эфир (II) (полученный по методу В) и диметилфосфонуксусный эфир (III) (метод В) не реагировали с бромом, что давало указание на отсутствие у фосфонуксусного эфира и метилфосфонуксусного эфира определимых количеств энольной группы. Диметилфосфонуксусный эфир естественно не может иметь энольной формы

$$\underset{(I)}{C_2H_5OCO-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2} \qquad\qquad \underset{(II)}{C_2H_5OCO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2}$$

$$C_2H_5OCO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \qquad (III)$$

Таким образом имеется аналогия между фосфонуксусным эфиром и малоновым эфиром, для которого также не удается обнаружить энольной формы. По данным инфракрасных спектров [9] в присутствии этилата натрия малоновый эфир образует энолят-ионы лишь на 30—35%, в то время как эфиры β-кетокислот в равных условиях дают 95—100% энолят-ионов.

Значительный интерес представляло изучение фосфонацетона и его замещенных производных, аналогов ацетоуксусного эфира. Фосфонацетон был синтезирован действием триэтилфосфита на бромацетон, метилфосфонацетон — действием α-бромэтилметилкетона, а диметилфосфонацетон — действием α-бромизопропилметилкетона на триэтилфосфит. Действием бромметилэтилкетона на фосфит был получен эфир β-кетобутилфосфиновой кислоты.

В табл. 1 даны результаты титрования полученных соединений бромом, по Мейеру, с β-нафтолом. Для сравнения приведены данные о содержании энола по методу титрования бромом для соответствующих карбоновых производных.

Таблица 1

№ по пор.	Вещество	Количество энола в %	Вещество	Непредельность, пересчитанная на содержание энола, в %
1	$CH_3CO{-}CH_2COOC_2H_5$	7,5	$CH_3CO{-}CH_2{-}P(=O){-}(OC_2H_5)_2$	1,1
2	$CH_3CH_2CO{-}CH_2COOC_2H_5$	—	$CH_3CH_2{-}CO{-}CH_2{-}P(=O){-}(OC_2H_5)_2$	5,0
3	$CH_3{-}CO{-}CH(CH_3){-}COOC_2H_5$	4	$CH_3{-}CO{-}CH(CH_3){-}P(=O){-}(OC_2H_5)_2$	Ca 9,0*
4	$CH_3{-}CO{-}C(CH_3)_2{-}C(=O){-}OC_2H_5$	0	$CH_3{-}CO{-}C(CH_3)_2{-}P(=O){-}(OC_2H_5)_2$	23

* Титрование бромом не дало устойчивых результатов.

Из сопоставления данных табл. 1 можно видеть, что аналогии между результатами титрования бромом у фосфоновых соединений и карбоновых соединений нет. Для ацетоуксусного эфира и фосфонацетона резкого отличия не наблюдается. Удивительным оказалось, что диметилфосфонацетон, не способный к энолизации, показал значительную непредельность (23%).

Недавно Перков [10] показал, что действие хлораля на триалкилфосфиты протекает аномально и приводит к образованию непредельных эфиров фосфорной кислоты

$$CCl_3-CHO+P(OR)_3\rightarrow CCl_2=CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OR)_2+RCl.$$

В 1954 г. одновременно с проводимыми нами работами, Пудовик [11] показал, что эта анормальная реакция может происходить и с α-галоидокетонами и наряду с нормальным продуктом реакции может образовываться непредельный эфир фосфорной кислоты

$$RCO-CH_2Br+P(OR')_3 \begin{array}{l}\nearrow R-CO-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}-(OR')_2\\ \searrow R-\underset{\underset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-(OR')_2\end{array} + R'Br.$$

Количество образующегося фосфорного эфира зависит от температуры реакции и природы галоида. Высокая температура способствует образованию эфира кетофосфиновой кислоты, низкая — фосфорного эфира. Хлорпроизводные дают иногда почти исключительно непредельный фосфорный эфир. Образованием непредельных эфиров фосфорной кислоты и объясняются, очевидно, аномальные случаи непредельности у двузамещенных производных. Однако содержание энола, найденное методом титрования бромом, и в других случаях могло объясняться присутствием трудно отделимых небольших количеств непредельного эфира фосфорной кислоты.

Для выяснения причины непредельности фосфонацетона и его замещенных производных, кроме действия на соответствующие бромкетоны триэтилфосфита (метод А), нами были проведены синтезы указанных соединений и другими методами — действием диэтилфосфористого натрия на бромкетоны (метод Б) и алкилированием калиевого производного фосфонацетона (метод В). Препараты, полученные методами А, Б и В, оказались отличающимися по своим константам, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Вещество	Метод	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	Непредельность в %
Фосфонацетон*	А	99—102 (1,5)	1,1232	1,4355	1,1
		137 (13)	1,1420	1,4365	1,0
		99—100 (1,5)	1,1574	1,4400	1,1
	Б	106—106,5 (8,5)	1,1127	1,4332	1,8
Диэтилизопропенилфосфат	А	107,5—109 (18)	1,0757	1,4200	81,0
Диэтиловый эфир β-кетобутилфосфиновой кислоты	А	99—100 (0,5)	1,0917	1,4360	5,0
Метилфосфонацетон**	А	92 (0,5)	1,0820	1,4342	Ca 9,0
»	Б	108,5—109 (5,5)	1,0863	1,4350	3,0
»	В	115—116,5 (6,0)	1,0815	1,4368	1,0
Диэтилизобутенилфосфат**	А	112—113,5 (10)	1,0602	1,4270	73,0
Диметилфосфонацетон	А	112—112,5 (8)	1,0515	1,4360	21,0
	Б	103—103,5 (5)	1,0592	1,4360	2,0
	В	114 (8)	1,0645	1,4380	0,4

* См. спектры фиг. 3.

** Приведенный ранее [1] в табл. 1 за № 5 метилфосфонацетон оказался изомерным ему изобутениловым эфиром фосфорной кислоты.

Из табл. 2 видно, что соединения, полученные действием на бромкетоны диэтилфосфористого натрия, имеют несколько более низкую точку кипения, чем вещества, полученные действием триэтилфосфита и алкилированием.

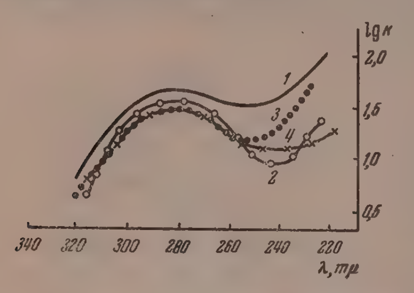
Диметилфосфонацетон, полученный методом А, содержит, судя по данным титрования, значительное количество непредельного эфира фосфорной кислоты. Попытки удалить непредельный эфир реакцией переэтерификации этиловым спиртом не дали положительного результата. Содержание непредельных осталось высоким (15%).

Полученные синтетические данные не позволяют, как видно, решить вопрос о наличии энольных форм и их количестве у фосфонацетона и его метильного производного и требуется дальнейшее изучение этого вопроса химическими и физическими методами.

Параллельно нами изучались спектры поглощения синтезированных соединений в ультрафиолетовой области. Полученные результаты приведены ранее в кратком сообщении [12]. Однако оставались невыясненными разница в константах и различие спектров поглощения веществ, полученных изомеризацией и по реакции с диэтилфосфористым натрием. Предварительные данные, полученные с целью выяснения этого вопроса, приводятся в настоящем сообщении.

При действии метил-α-бромэтилкетона на триэтилфосфит было получено два соединения: с т. кип. 112—113,5° (10 *мм*), давшее при титровании бромом 73% непредельности (диэтилизобутенилфосфат) и с т. кип. 92° (0,5 *мм*) и по Ca 9% непредельности (метилфосфонацетон). На фиг. 1 приведены спектры поглощения спиртовых растворов метилфосфонацетона, эфира β-кетобу-

тилфосфиновой кислоты, полученных по методу А, а также спектр метилфосфонацетона, полученного метилированием калиевого производного фосфонацетона, весьма близкие спектру поглощения фосфонацетона (метод А). В растворе метилата натрия или едкого натра спектр поглощения метилфосфонацетона (метод А и В) дает увеличение поглощения в области 2400 Å, аналогичное фосфонацетону и эфиру β-кетобутилфосфиновой кислоты, в равных условиях [12].



Фиг. 1 Спектры поглощения растворов в метиловом спирте: *1* — метилфосфонацетона (метод В); *2* — эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты (метод А); *3*— фосфонацетона (метод А); *4* —метилфосфонацетона (метод А)

Титрование бромом щелочных растворов по методике, примененной Гроссманом [13], дало для этилового эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты 72,1% непредельности, считая на энол. Титрование этого же эфира в абсолютном спирте в присутствии этилата натрия дало 164% непредельности. Таким образом картина близка к данным титрования ацетоуксусного эфира, для которого титрование в абсолютном спирте в присутствии этилата натрия дает 131% энола [14].

Спектр поглощения диэтилизобутенилфосфата представлен на фиг. 2, где для сравнения приведены кривые поглощения диэтилизопропенилфосфата и смешанного винилэтилового эфира фосфорной кислоты, полученного по Эпсону [15]. Как видно, диэтилизобутенилфосфат имеет несколько отличный спектр поглощения без характерных максимумов. В случае винилэтилового эфира намечается весьма слабо выраженный максимум в области 2500 Å.

Одним из объяснений разницы в спектрах поглощения фосфонацетона, полученного через триэтилфосфит и через диэтилфосфористый натрий, могло служить присутствие небольших примесей диметиланилина в исходном фосфите. Работа Хальманна [16] показала, что данные о спектрах поглощения фосфитов Милобендского и Боровского [17] и де-Хаусса [18]* не являются правильными, так как в препарате фосфита содержался диметиланилин, применявшийся для связывания хлористого водорода, который давал в спектре фосфита поглощение в области 2510 и 2990Å [19].

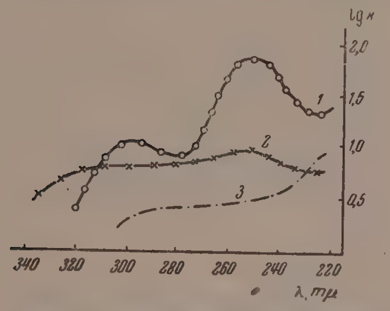
Диметиланилин или его хлористоводородная соль, присутствующие в фосфите, могли проникать и в фосфонацетон. Для проверки этого предположения триэтилфосфит был приготовлен действием алкоголята натрия на треххлористый фосфор и из него был приготовлен фосфонацетон, имеющий следующие константы: т. кип. 137° (13 *мм*); d_0^{20}, 1,1420 и n_D^{20} 1,4365. Фосфонацетон, полученный из фосфита, где для связывания хлористого водорода применялся триэтиламин, имел т. кип. 99—100° (1,5 *мм*); d_0^{20}, 1,1574 и n_D^{20} 1,4400 [20] и отличался заметно по константам от последнего и особенно от фосфонацетона, полученного из фосфита, приготовленного с диметиланилином, т. кип. 99—102° (1,5 *мм*); d_0^{20} 1,1232; n_D^{20} 1,4355 [1].

Спектр фосфонацетона, полученного из фосфита, приготовленного через алкоголят, имеет максимум поглощения 2800 Å и совпадает со спектром препарата, полученного из фосфита, приготовленного с триэтиламином (фиг. 3). Спектр фосфонацетона, где для приготовления фосфита применялся диметиланилин, кроме максимума 2800 Å имеет значительное

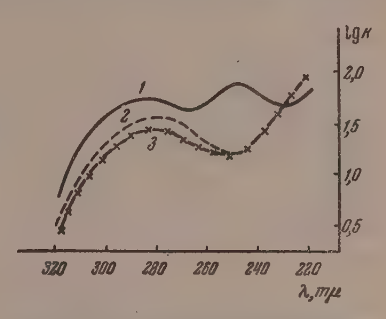
* Вызывает удивление содержание статьи де-Хаусса, в которой буквально до последних цифр повторен материал работы Милобендского и Боровского без ссылки на эту работу.

поглощение в области 2500 Å, где в других случаях имеет место минимум поглощения (фиг. 3). Спектр диэтилизопропенилфосфата имеет аналогичный максимум 2500 Å равной интенсивности (фиг. 2).

Титрование фосфонацетона бромом, полученного из фосфитов различного приготовления, показывало незначительное содержание непредельных соединений во всех случаях, а также и для препарата, где применялся диметиланилин, поэтому поглощение 2500 Å, очевидно, следует отнести более за счет небольших примесей диметиланилина, нежели непредельного эфира фосфорной кислоты.



Фиг. 2. Спектры поглощения растворов в метиловом спирте: *1* — диэтилизопропенилфосфата; *2* — диэтилвинилфосфтата; *3* — диэтиизобутенилфосфата



Фиг. 3. Спектры поглощения растворов в метиловом спирте фосфонацетона, полученного методом А с триэтилфосфитом, синтезированным: *1* — с диметиланилином; *2* — с $C_2H_5ONa + PCl_3$; *3* — с триэтиламином

Предпринятые нами попытки получить диэтиловый и этиленгликолевый ацетали фосфонацетона с тем, чтобы после омыления ацеталей получить чистый фосфонацетон, не привели к желаемым результатам. При нагревании этилового ацеталя бромацетона с триэтилфосфитом до 195° взаимодействия не было. Этиленгликолевый ацеталь бромацетона не реагировал с диэтилфосфористым натрием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Фосфонуксусный эфир** был получен действием диэтилфосфористого натрия на хлоруксусный эфир в среде абсолютного спирта: т. кип. 143—144° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4310; d_0^{20} 1,1215; найдено *MR* 51,75; вычислено *MR* 51,66. Титрование бромом, по Мейеру, дало 0% непредельности.

2. **α-Фосфонпропионовый эфир** был получен: а) метилированием калиевого производного фосфонуксусного эфира иодистым метилом: т. кип. 136,5—137,5° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4310; d_0^{20} 1,0930; найдено *MR* 56,42; вычислено *MR* 56,28. Титрование бромом дало 0% непредельности; б) действием триэтилфосфита на α-бромпропионовый эфир. К нагретому до 140° триэтилфосфиту прикапывался α-бромпропионовый эфир. Бромистый этил отгонялся. Температура бани в конце прибавления α-бромпропионового эфира была 170—190°; выход 75%; т. кип. 137—138,5° (17 *мм*); n_D^{20} 1,4315; d_0^{20} 1,0960; найдено *MR* 56,43.

3. **α-Фосфонизомасляный эфир** был получен [21] действием иодистого метила на калиевое производное α-фосфонпропионового эфира, полученного методом В (см. п. 2а), в среде эфира: т. кип. 128—128,5° (8 *мм*); 103—103,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4310; d_0^{20} 1,0774; найдено *MR* 60,62; вычислено *MR* 60,30. Титрование бромом дало 0% непредельности.

Попытки получить α-фосфонизомасляный эфир действием α-бромизомасляного эфира на триэтилфосфит не дали положительного результата. Реакция при температуре бани 190° не идет. В запаянных трубках при 210—230° произошло осмоление.

Был произведен также опыт взаимодействия α-бромизомасляного эфира с калиевой солью диэтилфосфористой кислоты. В результате реакции α-фосфонизомасляного эфира не было получено. Константы выделенного продукта отличались от констант эфира α-фосфонизомасляной кислоты.

Из 8,6 *г* металлического калия и 30,4 *г* диэтилфосфористой кислоты и 10,1 *г* абсолютного этилового спирта в 250 *мл* сухого эфира была приготовлена калиевая соль диэтилфосфористой кислоты (для окончания реакции нагревание 40 *мин* на водяной бане). К полученной соли по каплям было прибавлено 43 *г* α-бромизомасляного эфира. Реакция прошла бурно с разогреванием. После отделения осадка бромистого калия (30 *г*) и отгонки эфира остаток был перегнан в вакууме. Получена фракция с т. кип. 79—80° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4050; d_0^{20} 1,0633, в количестве 28 *г*. После вторичной перегонки выделен продукт с т. кип. 97,5—98° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4060; d_0^{20} 1,0684

Найдено %: P 16,53; 16,91
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 13,13

4. **Фосфонацетон** был получен. а) Действием триэтилфосфита на бромацетон. К нагретому до 120° бромацетону (41 *г*) прикапывался триэтилфосфит (50 *г*), полученный с применением триэтиламина. Бромистого этила отогналось 30 *г* (по теории 33 *г*). Разгонка дала фракции: т. кип. 42—98° (2 *мм*) и 98—109° (3 *мм*); 40 *г*. При разгонке низших фракций было выделено 2 *г* вещества с т. кип. 57—59,5° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4150 и 3 *г* изопропенилэтилового эфира фосфорной кислоты с т. кип. 77—80° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4228. Разгонка фракции с т. кип. 98—109° (3 *мм*) с дефлегматором Видмера дала фосфонацетон с т. кип. 99—100 ° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4400; d_0^{20} 1,1574; найдено *MR* 44,23; вычислено *MR* 45,40. Титрование бромом дало 1,1% непредельности. Получен 2,4-динитрофенилгидразон фосфонацетона*. 2,4-Динитрофенилгидразин (0,5 *г*) растворялся в концентрированной серной кислоте (1—1,5 *мл*) при небольшом нагревании, добавлялся спирт (7 *мл*). Фосфонацетон (0,5 *г*) в спиртовом растворе добавлялся к свежеприготовленному реагенту. Осадок не выпадал. Добавлялась по каплям вода до появления мути. При стоянии выпадали желтые кристаллы, промытые спиртом, имели т. пл. 86—90°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 105—106°. Последующие перекристаллизации температуры плавления не изменили. Дауссон и Бергер [22] дают т. пл. 124—125,5°.

Найдено %: P 8,62
$C_{13}H_{19}O_7N_4$. Вычислено %: P 8,29

При употреблении для получения фосфонацетона фосфита, полученного с диметиланилином, фосфонацетон имел следующие константы: т. кип. 99—102° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4355; d_0^{20} 1,1232. Фосфит, полученный действием этилата натрия на треххлористый фосфор, дал фосфонацетон с т. кип. 137° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4365; d_0^{20} 1,1420.

б) Действием диэтилфосфористого натрия на α-бромацетон. Из 10,5 *г* металлического натрия в 350 *мл* лигроина с т. кип. 80—120° и 60 *г* диэтилфосфористой кислоты был приготовлен диэтилфосфористый натрий. Полученный раствор прибавлялся к 60 *г* бромацетона, разбавленного лигроином; происходило разогревание. Для окончания реакции колба нагревалась 1,5 *ч* с обратным холодильником. После отгонки лигроина и многочисленных разгонок с дефлегматором Видмера получено 16 *г* фракции

* Работа по получению динитрофенилгидразонов выполнена Н. А. Полежаевой.

с т. кип. 106—106,5° (8,5 *мм*); n_D^{20} 1,4332; d_0^{20} 1,1127; найдено *MR* 45,38; вычислено *MR* 45,40. Титрование бромом дало 1,8% непредельности

Найдено %: P 15,65; 15,83
$C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 15,97

В условиях, описанных выше, динитрофенилгидразона не было получено; возвращается обратно сульфат динитрофенилгидразина.

5. **Диэтилизопропениловый эфир фосфорной кислоты** был получен по Пудовику [11] действием триэтилфосфита на хлорацетон: т. кип. 107,5—109° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4200; d_0^{20} 1,0557, найдено *MR* 45,68; вычислено *MR* 46,05.

Титрование бромом дало 81% непредельности.

6. **Метилфосфонацетон** был получен: а) действием триэтилфосфита на метил-α-бромэтилкетон. Метилэтилкетон бромировался согласно указаниям [23]. Из 120 *г* кетона, 160 *г* брома, 250 *мл* воды в присутствии 30 *г* $KClO_3$, после разгонки с дефлегматором Видмера, было получено 84,5 *г* метил-α-бромэтилкетона с т. кип. 50—51,5° (28 *мм*) и 26,5 *г* бромметилкетона с т. кип. 67,5—69,5° (29 *мм*). Метил-α-бромэтилкетон (27 *г*) по каплям был прибавлен к 29 *г* триэтилфосфита, нагретого до 150°. Отогналось 14,5 *г* бромистого этила (теорет. 17,5 *г*). При разгонке с дефлегматором Видмера получены фракции с т. кип. 112—120° (9,5 *мм*) и 124—130° (9,5 *мм*). При стоянии высшая фракция окрасилась в розовый цвет. После двух разгонок низшей фракции получено 13,5 *г* фракции с т. кип. 112—113,5° (10 *мм*); n_0^{20} 1,4270; d_0^{20} 1,0602; найдено *MR* 50,41; вычислено для $C_8H_{17}O_4PF$ *MR* 50,67; выход 37%.

Найдено %: P 14,82
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: P 14,89

При перегонке высшей фракции был выделен продукт (8 *г*) с т. кип. 92° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4342; d_0^{20} 1,0820; найдено *MR* 50,14; вычислено *MR* 50,02

Найдено %: P 15,04; 15,12
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: P 14,89

б) Действием диэтилфосфористого натрия на метил-α-бромэтилкетон. Из 42 *г* диэтилфосфористой кислоты и 7 *г* натрия в эфирном растворе был приготовлен диэтилфосфористый натрий. Раствор диэтилфосфористого натрия прибавлялся к 45 *г* метил-α-бромэтилкетона, разбавленного эфиром. Реакция идет с разогреванием. Эфир слабо кипит. Для заканчивания реакции колба нагревалась на водяной бане полтора часа. Бромистого натрия получено 35 *г*. Разгонка дала следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 112° (10 *мм*); 1,5 *г* в основном метил-α-бромэтилкетон
Фр. II, т. кип. 112—114° (10 *мм*); 45 *г*
Фр. III, т. кип. 114—130° (10 *мм*); 4 *г*
Фр. IV, т. кип. 130—155° (8 *мм*)

Фракция II была перегнана с дефлегматором Видмера и дала фракцию с т. кип. 108—110° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4350; d_0^{20} 1,0863; найдено *MR* 50,01; вычислено *MR* 50,02. Титрование бромом дало 3,0% непредельности

Найдено %: P 15,05; 14,80
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: P 14,89

в) Метилированием фосфонацетона. В 100 *мл* сухого диоксана вносился мелко нарезанный калий (3,8 *г*) и постепенно прибавлялся фосфонацетон (полученный действием триэтилфосфита на бромацетон) в количестве 19 *г*. Калий реагирует энергично. Получен прозрачный раствор. К раствору прибавлен избыток иодистого метила 20 *г* (теорет. 13,9 *г*). Наблюдалось разогревание, выпадал иодистый калий. Под конец реакции нагревание на водяной бане 1 *ч*. После центрифугирования и отгонки диоксана остаток разгонялся. Получено 12 *г* фракции с т. кип. 127—129°

(12 *мм*). Перегонка с дефлегматором Видмера дала фракцию с т. кип. 120—121° (7,5 *мм*); 115—116,5° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4368; d_0^{20} 1,0815; найдено *MR* 50,40; вычислено *MR* 50,02. Титрование бромом дало 0,9% непредельности

Найдено %: P 14,72
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: P 14,89

7. **Диметилфосфонацетон** был получен: а) действием триэтилфосфита на метил-α-бромизопропилкетон. Метил-α-бромизопропилкетон был получен следующим образом: диметилэтинилкарбинол гидратировался в метил-α-оксиизопропилкетон [24]. Действием на оксикетон трехбромистого фосфора был получен метил-α-бромизопропилкетон. К оксикетону осторожно прибавлялся трехбромистый фосфор. Реакция идет бурно. Колба после прибавления трехбромистого фосфора была нагрета на водяной бане 20 *мин*. После выливания в воду, экстракции эфиром, промывки 5%-ным раствором соды и сушки хлористым кальцием и перегонки был получен бромкетон с т. кип. 41—42° (18 *мм*); n_D^{14} 1,4578.

Взято 27 *г* бромида, помещено в колбу для перегонки. К нагретому до 140° бромиду прикапывался триэтилфосфит (27 *г*). Выделение бромистого этила началось при температуре бани 150°. Отогналось бромистого этила 14 *г*. Под конец реакции температура бани поднялась до 190°. При разгонке были получены фракции: I с т. кип. до 100° (7 *мм*) и II с с т. кип. 100—104° (5 *мм*). Из фракции I выделено вещество с т. кип. 71—73° (10 *мм*); n_D^{19} 1,4210. Из фракции II после перегонки с дефлегматором Видмера была выделена фракция с т. кип. 112—112,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4360; d_0^{20} 1,0515; найдено *MR* 55,0; вычислено *MR* 54,64. Титрование бромом показало содержание непредельных 21%.

Попытка удалить примесь непредельного эфира реакцией переэтерификации не дала положительных результатов. Взято 13 *г* диметилфосфонацетона, 15 *мл* абсолютного спирта и очень небольшое количество металлического натрия. Спирт осторожно отгонялся. Разгонка с дефлегматором Видмера дала фракцию с т. кип. 107—110° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4103; d_0^{20} 1,0623 (триэтилфосфат) и фракцию с т. кип. 123—125° (17 *мм*); n_D^{20} 1,4300; d_0^{20} 1,0518; найдено *MR* 54,59. Титрование фракции бромом дало 15,4% непредельности

Найдено %: P 13,92; 14,27
$C_9H_{19}O_4P$. Вычислено %: P 13,95

б) Действием диэтилфосфористого натрия на метил-α-бромизопропилкетон. Взято 4,9 *г* натрия, 29,3 *г* диэтилфосфористой кислоты и из них был приготовлен эфирный раствор диэтилфосфористого натрия. К раствору 35 *г* бромида в эфире прибавлялся эфирный раствор диэтилфосфористого натрия. Происходило разогревание до кипения эфира. Для окончания реакции колба нагревалась 1 *ч* на водяной бане. Бромистый натрий хорошо отсаживался. Раствор бесцветный. Разгонка дала фракции: I, т. кип. 44—131° (28 *мм*); II, т. кип. 131—137° (17 *мм*); 13 *г*; III, т. кип. 137—190° (10 *мм*); 15 *г*.

После разгонки с дефлегматором Видмера были выделены два вещества: с т. кип. 103—103,5° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4360; d_0^{20} 1,0592; найдено *MR* 54,88; вычислено *MR* 54,64; 13 *г*. Титрование бромом дало ~ 2% непредельности

Найдено %: P 14,18
$C_9H_{19}O_4P$ Вычислено %: P 13,95

Второе вещество (11 *г*) имело: т. кип. 168—171° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4445; d_0^{20} 1,1375; найдено *MR* 84,19; вычислено *MR* 85,49

Найдено %: P 18,03; 17,75
$C_{13}H_{30}O_7P_2$. Вычислено %: P 17,12

По высокой точке кипения и анализу оно ближе всего соответствует про-

дукту присоединения второй молекулы диэтилфосфористой кислоты к диметилфосфонацетону

$$CH_3-CO-C(CH_3)_2-P(O)(OC_2H_5)_2+(C_2H_5O)_2POH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\overset{OH}{\underset{O=P-(OC_2H_5)_2}{C}}-C(CH_3)_2-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$$

Строение его требует дальнейшего выяснения.

в) Метилированием метилфосфонацетона. Из 3 *г* металлического калия в 80 *мл* сухого диоксана при подогревании прибавлением метилфосфонацетона (полученного метилированием фосфонацетона) был получен раствор калиевого производного. При охлаждении калиевое производное кристаллизуется. Прибавлено 17 *г* (теорет. 11 *г*) иодистого метила. Выпадает иодистый калий. Колба под конец нагревалась на водяной бане 1 *ч*. После отделения иодистого калия и диоксана после перегонки было получено 9 *г* продукта с т. кип. 111—119° (12 *мм*). Перегонка с дефлегматором Видмера дала фракцию с т. кип. 114° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4380; d_0^{20} 1,0645; найдено MR 54,81; вычислено MR 54,64. Титрование бромом дало 0,4% непредельности.

8. **Синтез эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты действием бромметилэтилкетона на триэтилсфосфит.** К нагретому до 120° бромметилэтилкетону (26 *г*) прикапывался триэтилфосфит (28 *г*). Бромистого этила отогналось 16,5 *г* (теорет. 19 *г*). Температура бани под конец реакции доведена до 185°. Перегонка дала следующие фракции: I, т. кип. 64—101° (0,5 *мм*); II, т. кип. 100—101° (0,5 *мм*); 23,5 *г*. Вторая перегонка дала фракцию с т. кип. 99—100° (0,5 *мм*); 133—134,5° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4360, d_0^{20} 1,0917; найдено MR 49,86; вычислено MR 50,02. Титрование бромом дало 5% непредельности

Найдено %: P 14,53
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: P 14,88

ВЫВОДЫ

1. Приведенный материал показывает аналогию между β-кето- и β-карбалкоксипроизводными эфиров фосфиновых кислот и карбоновых кислот
2. Фосфонуксусный и метилфосфонуксусный эфиры не содержат заметных количеств энола.
1. Фосфонацетон и метилфосфонацетон по титрованию бромом содержат небольшие количества энольной формы. В щелочной среде происходит значительная энолизация.
4. Эфиры β-кетофосфиновых кислот, полученные перегруппировкой А. Е. Арбузова, отличаются по своим свойствам от эфиров, полученных с диэтилфосфористым натрием.

Химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
12.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН 99, 85 (1954).
2. А. Е. Арбузов, ЖРХО 59, 243 (1927).
3. А. И. Разумов и Н. Петров, Труды Казан. хим.-техн. ин-та 10, 35 (1946)
4. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов, ЖОХ 4, 834 (1934).
5. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 75, 1500 (1953).
6. А. Е. Арбузов и А. А. Дунин, ЖРХО 46, 295 (1914); Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин и Н. П. Богоносцева, ЖОХ 20, 1468 (1950).
7. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, серия физ. 14, 395 (1950).

8. K. Meyer, Ber. 45, 2843 (1912); A. Hantzsch, Ber. 48, 1407 (1915).
9. M. L. Bender, J. Figueras, J. Am. Chem. Soc. 75, 6304 (1953).
10. W. Perkow, Ber. 97, 755 (1954).
11. А. Н. Пудовик и Н. М. Лебедева, ДАН 101, 889 (1955).
12. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН 106, № 3, 465 (1956).
13. P. Grossmann, Z. Phys. Chem. 109, 314 (1924).
14. P. Grossmann, Z. Phys. Chem. 109, 344 (1924).
15. R W. Upson, J. Am. Chem. Soc. 75, 1763 (1953).
16. M. Halmann, J. Chem. Soc. 1954, 2158.
17. T. Milobedzki, W. Borowski, Rocznikow Chemii 17, 725 (1938).
18. De Hauss, Chim. Anal. 34, 249 (1952).
19. K. Bowden, E. A. Braude, J. Chem. Soc. 1952, 1075.
20. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН 106, № 2, 263 (1956).
21. G. M. Kosolapoff, J. S. Powell, J. Am. Chem. Soc. 72, 4199 (1950).
22. N. D. Dawson, A. Burger, J. Am. Chem. Soc. 74, 5313 (1952).
23. J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. 1948, 274.
24. Fr. Moulir, Helv. 34, 2430 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 1

Г. Н. БЕЛОНОВСКАЯ, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и Е. И. ТИНЯКОВА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОБРАТИМЫХ СИСТЕМ, ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НИЖЕ 0° И ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

В предыдущем сообщении [1] был рассмотрен механизм действия окислительно-восстановительной системы, состоящей из диенолов, гидроперекиси изопропилбензола и очень малых количеств солей железа или меди и показана возможность ее эффективного применения для инициирования полимеризации в водных эмульсиях при температуре $\sim 0°$. Задачей настоящего исследования являлось использование разработанной системы для инициирования полимеризации в водной эмульсии при более низких температурах с целью изучения зависимости между температурой полимеризации и микроструктурой полимерной цепи.

Известно, что кинетика полимеризации в эмульсиях в значительной степени определяется природой гидроперекиси. При изучении системы, содержащей меркаптаны и пирофосфатный комплекс железа, Фрайлинг и Фоллет [2], а также Орр и Вильямс [3] показали, что замена гидроперекиси изопропилбензола алкилзамещенными гидроперекисями изопропилбензола значительно повышает активность системы в процессе полимеризации. Изменение кинетики полимеризации авторы связывают главным образом с различием распределения гидроперекисей в водной и углеводородной фазах. Подобные же результаты были получены при работе с системами, содержащими полиамины и соли железа [4, 5 и др.]. Авторы отмечают, что изученные системы наиболее активны в присутствии гидроперекиси *р*-третбутилизопропилбензола. Представлялось необходимым изучить инициирующую активность изученной нами системы при применении различных гидроперекисей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Инициирование полимеризации при 5°. В системе, содержащей диоксималеиновую кислоту и соль железа, наряду с гидроперекисью изопропилбензола были испытаны также гидроперекиси диизопропилбензола и *р*-трет.бутилизопропилбензола. Диоксималеиновая кислота применялась в количестве 0,3% к углеводородам, гидроперекись изопропилбензола — 0,5% к углеводородам. Остальные гидроперекиси брались в количествах, эквивалентных гидроперекиси изопропилбензола. Экспериментальные результаты различных опытов приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных результатов, система, содержащая диоксималеиновую кислоту и соли железа, обладает максимальной активностью в присутствии гидроперекиси *р*-трет.бутилизопропибензола.

Подобные же результаты получены нами при изучении влияния строения гидроперекиси на активность системы, содержащей аскорбиновую кислоту и соль железа (табл. 2). Аскорбиновая кислота применялась в ко-

личестве 0,1 % к углеводородам, гидроперекись изопропилбензола — 0,2% к углеводородам. Остальные гидроперекиси брались в количествах, эквивалентных гидроперекиси изопропилбензола.

В результате проведенной работы установлено, что замена гидроперекиси изопропилбензола эквивалентным количеством гидроперекиси *p*-трет.бутилизопропилбензола значительно повышает эффективность системы для полимеризации. Указанное обстоятельство позволило нам перейти к осуществлению процесса полимеризации при очень низких температурах.

Таблица 1

Влияние строения гидроперекиси на процесс полимеризации смеси дивинила со стиролом

(70 : 30) при 5°; pH ≃ 3

Гидроперекись	Изопропилбензола	Диизопропилбензола	*p*-трет.бутилизопропилбензола
Выход полимера за 18 *ч* в % от теорет.	56—60	50—55	85—90

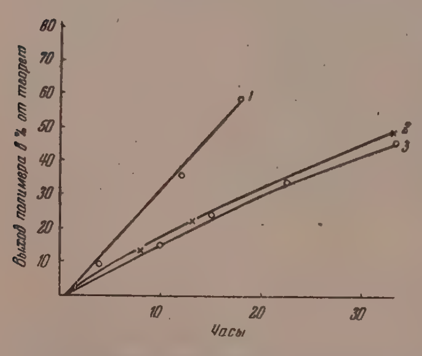
Таблица 2

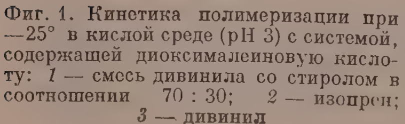
Влияние строения гидроперекиси на процесс полимеризации дивинила

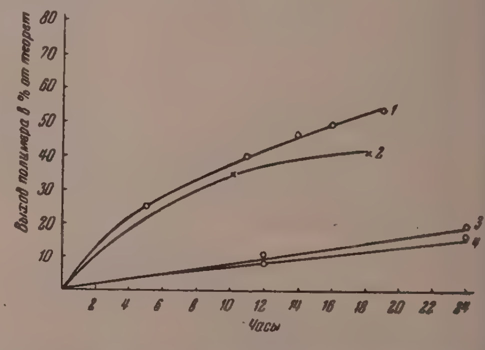
— 15°; pH ≃ 3

Гидроперекись	Изопропилбензола	Диизопропилбензола	*p*-трет.бутилизопропилбензола	Дигидроперекись диизопропилбензола
Выход полимера за 9 *ч* в % от теорет.	32,5	36,0	43,0	13,7

2. Инициирование полимеризации при низких температурах (до —47°). Полимеризация при температурах —25, —35 и —47° проводилась в специальном приборе с мешалкой и глицериновым затвором, при охлаждении смесью ацетона с твердой углекислотой. Для предохранения водной фазы от замерзания к воде добавлялось соответствующее количество глицерина. Опыты проводились в условиях, исключающих попадание воздуха в систему, в среде освобожденного от кислорода азота.




Фиг. 1. Кинетика полимеризации при —25° в кислой среде (pH 3) с системой, содержащей диоксималеиновую кислоту: *1* — смесь дивинила со стиролом в соотношении 70 : 30; *2* — изопрен; *3* — дивинил



Фиг. 2. Кинетика полимеризации при температурах —35 и —47° в кислой среде с системой, содержащей аскорбиновую кислоту: *1* — дивинил при —35°; *2* — изопрен при —35°; *3* — дивинил при —47°; *4* — изопрен при —47°

Система с диоксималеиновой кислотой и гидроперекисью *p*-трет.бутилизопропилбензола эффективна для полимеризации при —25° в кислой среде при введении в систему 6 *мол* % соли Мора по отношению к гидроперекиси (фиг. 1). При температуре —35 и —47° система с диоксималеиновой кислотой не эффективна для полимеризации даже в присутствии очень больших количеств соли Мора (более 15 *моль* % к гидроперекиси).

При этих температурах процесс полимеризации осуществлялся в присутствии аскорбиновой кислоты, гидроперекиси *p*-трет.бутилизопропилбензола и 0,8—1,6 *мол* % соли Мора. При температурах —35 и — 47° нами были получены сополимер дивинила со стиролом, полидивинил и полиизопрен (фиг. 2).

3. Структура полимерной цепи в зависимости от температуры полимеризации. Микроструктура полимерной цепи (при полимеризации диенов) характеризуется следующим возможным строением звеньев:

структуры 1—4, 1— 2 и 3—4

$$(1)\ \begin{array}{c}\sim CH_2C = CHCH_2 \sim\\ \quad | \\ \quad X\end{array} \qquad (2)\ \begin{array}{c}\sim CH_2CX \sim\\ | \\ CH = CH_2\end{array} \qquad (3)\ \begin{array}{c}\sim CH_2 - CH \sim\\ | \\ CX = CH_2\end{array}$$

1—4 1—2 3—4

цис- и транс-структуры

$$(4)\ \begin{array}{c}\sim CH_2 - CX\\ \| \\ \sim CH_2 - CH\end{array} \quad \text{и } (5)\ \begin{array}{c}\sim CH_2CX\\ \| \\ CH - CH_2 \sim\end{array}$$

1—4-цис 1—4-транс

Имеющиеся литературные данные по структуре полимеров дивинила [6—8 и др.] показывают, что при радикальном механизме полимеризации изменение температуры процесса не оказывает существенного влияния на соотношение 1—4 и 1—2 звеньев цепи, но существенно изменяет соотношение цис-и транс- 1—4 звеньев. С понижением температуры полимеризации увеличивается количество транс-звеньев. Представлялось целесообразным изучить структуру полимеров изопрена и дивинила, полученных в широком интервале температур полимеризации при помощи изученной окислительно-восстановительной системы.

Полимеры дивинила и изопрена, полученные нами в интервале температур примерно 100° (от +50 до —47°), очищенные двукратным пере-

Таблица 3

Содержание 1—2 (3—4) и 1—4 звеньев в полимерах дивинила и изопрена в зависимости от температуры полимеризации

№ по пор.	Полимер	Температура полимеризации в °С	Содержание звеньев			
			1—2	3—4	1—4	
					цис-	транс-
1	Полидивинил	—35	17	—	0	83
2	»	—15	17	—	4	79
3	»	+5	18	—	10	72
4	Полиизопрен	—47	8,0	6,0	0	86
5	»	—35	8,0	5,0	0	87
6	»	—25	7,0	4,0	0	89
7	»	+50	7,0	5,0	8,0	80

осаждением метиловым спиртом из 2%-ного бензольного раствора и высушенные под вакуумом при комнатной температуре, исследовались на содержание 1—2 (3—4) и 1—4 звеньев*. Экспериментальные результаты приведены в табл. 3.

Содержание 1—2 и 3—4 звеньев в цепи полибутадиена и полиизопрена в изученных пределах температур полимеризации остается практически

* Определение структуры звеньев проводилось по спектру поглощения в инфракрасной области К. В. Нельсоном.

неизменным. С повышением температуры увеличивается количество цис-1—4 звеньев в цепи. Для полибутадиена при температуре полимеризации —35° все 1—4 звенья находятся в транс-форме, для полиизопрена тот же эффект наблюдается при несколько более высоких температурах. Ранее предполагалось, что сдвиг в сторону транс-форм с понижением температуры полимеризации обусловлен изменением равновесия между цис- и транс-формами самого диена. Однако Волькенштейн и другие показали, что в пределах от +75 до—60° не обнаруживается изменений в соотношении между предполагаемыми изомерными формами [9]. Мы полагаем, что соотношение между цис- и транс-звеньями в цепи обусловлено цис- и транс-изомеризацией полимерных аллильных радикалов в стадии роста цепи

$$\begin{array}{c} \sim CH_2 - C - X \\ \| \\ {}^{\cdot}CH_2 - CH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} \sim CH_2 - C - X \\ \| \\ CH - CH_2^{\cdot} \end{array}$$

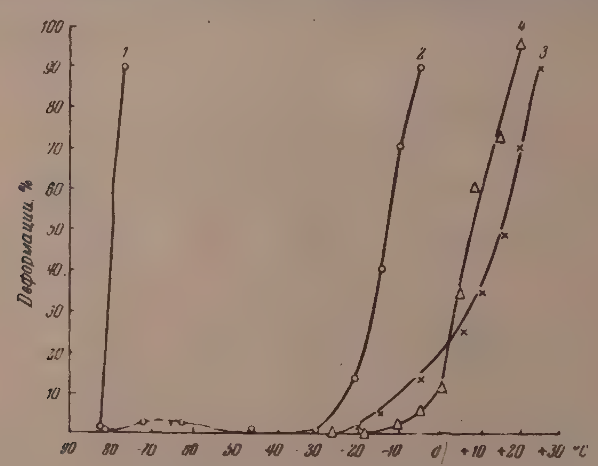
Понижение температуры полимеризации сдвигает равновесие в сторону более стабильной транс-формы.

При полимеризации изопрена образуется примерно равное количество 1—2 и 3—4 звеньев в цепи, что указывает на одинаковую вероятность реакции диена со свободными радикалами в положениях 1 и 4

$$R^{\cdot} + \overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{3}{C}} = \overset{4}{C}H_2 \;\; \overset{I}{\longrightarrow} \;\; R - \overset{1}{C}H_2 - \overset{2}{C}H_2\!\!-\!\!\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{3}{C}} = \overset{4}{C}H_2$$

$$\downarrow II \qquad R - \overset{4}{C}H_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{3}{C^{\cdot}}} - \overset{2}{C}H = \overset{1}{C}H_2$$

Полученные экспериментальные результаты позволили нам совместно с Поддубным и Нельсоном высказать предположение, что звенья 1—4,



Фиг. 3. Деформация образцов полимеров дивинила в зависимости от температуры полимеризации: *1*—60°; *2*—5°; *3*—25°; *4*—35°

определяющие, в основном, структуру всей цепи, по-видимому располагаются с равной вероятностью в положении «голова» к «хвосту» и «голова» к «голове», что приводит к нерегулярной структуре полимера. Этой нерегулярностью структуры можно, по-видимому, объяснить отсутствие способности полиизопрена к ориентации и кристаллизации, несмотря на то,



5

6

7

8

Фиг. 4. Рентгенограмма полидивинила, полученного при 5°
Фиг. 5. Рентгенограмма полидивинила, полученного при —15°
Фиг. 6. Рентгенограмма полидивинила, полученного при —25°
Фиг. 7. Рентгенограмма полидивинила, полученного при —35°
Фиг. 8. Рентгенограмма полидивинила, полученного при —47°

что цепь состоит только из транс-звеньев и содержит очень мало 1—2 и 3—4 звеньев. В случае полибутадиена, в котором этот фактор нерегулярности не может проявляться, понижение температуры полимеризации приводит (в связи с образованием чистого транс-изомера) к появлению значительных эффектов кристаллизации.

Рентгенографические исследования растянутых образцов полимера дивинила показали, что при понижении температуры полимеризации увеличивается содержание кристаллической фазы в полимере [8, 10, 11 и др]. Кристаллизуемость полимеров может быть также охарактеризована скоростью деформации образца полимера под действием постоянной нагрузки в условиях постепенного подъема температуры, начиная с температуры более низкой, чем его температура стеклования. Способность к кристаллизации полимеров дивинила, полученных нами при различных температурах, изучалась по способу, рекомендованному нам А. И. Марееи. Из фиг. 3, на которой представлены данные для полимеров дивинила, полученных при 60,5, —25 и —35°, следует, что способность к кристаллизации определяется температурой полимеризации. Это положение подтверждено рентгенографическими исследованиями резин из образцов полидивинила*.

Как следует из рентгенограмм (фиг. 4—8), полимеры дивинила с понижением температуры полимеризации обнаруживают увеличивающуюся способность к кристаллизации, причем в полимерах, полученных при —25, —35 и —47° обнаруживается заметное количество кристаллической фазы, даже для нерастянутых образцов, при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность применения системы, содержащей диенолы, гидроперекиси и соли железа для инициирования полимеризации при температуре до —47°.

2. Получены экспериментальные данные, устанавливающие связь между температурой полимеризации дивинила и изопрена и микроструктурой полимерной цепи, и высказаны соображения о механизме этого явления.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1478.
2. C. R. Fryling, C. E. Follet, J. Pol. Sci. 6, 1, 59 (1951).
3. R. J. Orr, H. L. Williams, Can. J. Techn. 29, 1, 29 (1951).
4. G. S. Whitbi, N. Wellman и др., Ind. Eng. Chem. 42, 3, 445 (1950).
5. R. J. Orr, H. L. Williams, J. Am. Chem. Soc. 76, 12, 332 (1954).
6. I. K. Beaty, B. H. Zwicker, Ind. Eng. Chem. 44, 4, 742 (1952)
7. E. E. Condon, J. Pol. Sci. 11, 2, 139 (1953).
8. S. D. Gehman, Ind. Eng. Chem. 4, 44, 4, 730 (1952).
9. М. В. Волькенштейн, В. Н. Никитин и Т. Я. Яковлева, Изв. АН СССР, серия физ. 14, 471 (1950).
10. K. E. Beu, N. B. Reinolds и др., J. Pol. Sci. 3, 4, 465 (1948).
11. B. L. Johnson, B. L. Bebb, Ind. Eng. Chem. 41, 8, 1577 (1949).

---

* Рентгенографические исследования были проведены С. Г. Струнским.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. М. ХОМУТОВ и В. Н. БЕЛЯЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 7. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛТРЕТИЧНОБУТИЛОВОГО ЭФИРА И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В наших предыдущих работах [1—3] описаны реакции сополимеризации некоторых простых виниловых эфиров с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром. В этих работах установлена зависимость между строением исходных мономеров и их отношением к инициаторам, вызывающим полимеризацию. Это особенно следует учитывать при изучении радикального механизма полимеризации простых виниловых эфиров [4—6], который еще недостаточно обследован. В настоящей статье излагаются закономерности, наблюдающиеся при сополимеризации винилтрет. бутилового эфира и метилметакрилата. Виниловые эфиры первичных и вторичных спиртов относятся к соединениям, обладающим высокой реакционной способностью и особой склонностью к ионным превращениям [7]. Что касается винилтрет.бутилового эфира

$$CH_2 = CHOC(CH_3)_3 \qquad (I)$$

то это свойство у него проявляется еще сильнее — он гидролизуется даже в отсутствие кислот. Большая активность его проявляется и в реакциях, например, при присоединении спиртов и фенолов. Этот эфир легко полимеризуется по ионному механизму. Что касается радикального механизма полимеризации винилтрет.бутилового эфира, то она не установлена ни под влиянием перекиси бензоила, ни под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. Поведение это отлично от других виниловых эфиров. Пониженная склонность винилтрет.бутилового эфира к реакциям полимеризации по радикальному механизму естественно связана с его строением.

В настоящей работе получены сополимеры винилтрет.бутилового эфира и метилметакрилата. При сополимеризации винилтрет.бутилового эфира и метилового эфира метакриловой кислоты выходы зависят от химического строения инициаторов. Например, выходы сополимеров винилтрет.бутилового эфира и метилметакрилата, полученные под влиянием перекиси бензоила, значительно ниже, чем при инициировании этой реакции динитрилом азоизомасляной кислоты. Если сравнить выходы сополимеров винилтрет.бутилового эфира и метилметакрилата соответственно с выходами сополимеров винил-н. бутилового эфира и метилметакрилата, то следует отметить, что у последних выходы выше (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение состава сополимеров винил-н. бутилового, винилтрет. бутилового эфиров и метилметакрилата

Наименование инициаторов и состав сополимера	Выход в %	Молярный состав звеньев в сополимере	
		метилметакрилата в %	винилалкиловых эфиров в %
С перекисью бензоила			
Сополимер метилметакрилата и винил-н. бутилового эфира при молярном соотношении 1 : 3	32,26	74,0	26,0
Сополимер метилметакрилата и винилтрет. бутилового эфира при молярном соотношении 1 : 3	2,05	72,3	27,6
С динитрилом азоизомасляной кислоты			
Сополимер метилметакрилата и винил-н. бутилового эфира при молярном соотношении 1 : 3	30,48	63,75	36,25
Сополимер метилметакрилата и винилтрет. бутилового эфира при молярном соотношении 1 : 3	21,20	78,33	21,67

Понижение выходов сополимеров метилметакрилата и винилтрет. бутилового эфира объясняется малой активностью полимеризационной цепи, имеющей на конце винилтрет.бутиловый эфир со свободной валентностью:

$$C_6H_5COO-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}-\cdot\cdot-CH_2-\underset{\substack{|\\ O\\ |\\ C(CH_3)_3}}{CH}- \qquad (II)$$

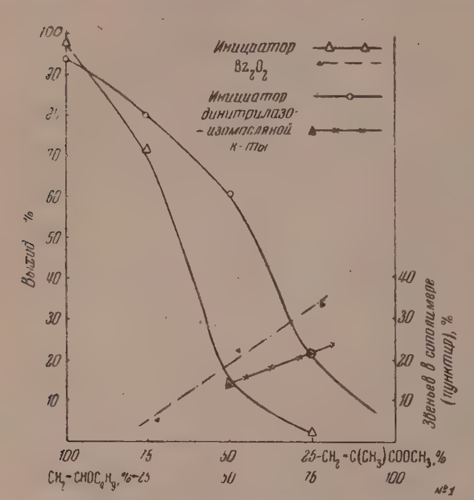
Этот радикал обладает пониженной склонностью к присоединению обоих исходных мономеров.

Применение динитрила азоизомасляной кислоты приводит к образованию полимеризационной цепи следующего строения:

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ CN}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}-\,.\,.-CH_2-\underset{\substack{|\\ O\\ |\\ C(CH_3)_3}}{CH}- \qquad (III)$$

Как показывает опыт, такая цепь обладает более высокой активностью. Таким образом, в этих реакциях важное значение имеет характер инициатора и строение сложных радикалов. На других примерах роль указанных факторов была показана в предыдущих работах [2]. Сопоставление свойств

сополимеров винилтрет. бутилового эфира и метилового эфира метакриловой кислоты и виниловых эфиров первичных и вторичных спиртов — показывает, что имеются общие закономерности, наблюдающиеся при сополимеризации этих соединений Во всех случаях с увеличением содержания указанных виниловых эфиров в реакционной среде уменьшаются выходы и повышается содержание их звеньев в цепи сополимера. Это наглядно иллюстрируется на фигуре.



Указанные закономерности являются общими, как при применении инициатора—перекиси бензоила, так и динитрила азоизомасляной кислоты. Однако наблюдаются и некоторые особенности. Например, динитрил азоизомасляной кислоты при избытке метилового эфира метакриловой кислоты в реакционной фазе не вызывает сополимеризацию, а образуется полимер метилметакрилата. Образование сополимеров этих соединений наблюдается лишь при молярном соотношении исходных мономеров или при избытке винилтрет.бутилового эфира. Так, например, при сополимеризации 5 *мол.* % метилметакрилата и 95 *мол* % винилтрет.бутилового эфира выделена смесь сополимеров, содержащих 40, 17 и 18,8% звеньев винилтрет. бутилового эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использованы следующие свежеперегнанные вещества: метиловый эфир метакриловой кислоты с т. кип. 100,5°; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,9361. Винилтрет. бутиловый эфир с т. кип. 75—76°; n_D^{20} 1,4003; d_4^{20} 0,7691.

Сополимеризация проводилась в стеклянных ампулах при 60°$\pm$ 1°. В качестве инициатора реакции применялись перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. Компоненты реакции брались в различных молярных соотношениях. Реакция протекала непрерывно 96 *ч* до получения твердых или вязких продуктов. После окончания реакции ампулы охлаждались при 0°. Продукты реакции растворялись, осаждались, а затем экстрагировались до отсутствия реакции на двойную связь. Полученные сополимеры обрабатывались селективными растворителями и сушились при вакуумировании до постоянного веса. Полимеры и сополимеры анализировались на углерод, водород и рассчитывался их состав.

С целью проверки способности применяемых мономеров к свободнорадикальной полимеризации в этих же условиях ставились контрольные опыты полимеризации.

1. Сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и винилтрет.бутилового эфира в присутствии перекиси бензоила. Для сополимеризации взято 2,5 *г* (0,025 *мол*) метилового эфира метакриловой кислоты и 2,5 *г* (0,025 *мол*) винилтрет. бутилового эфира. Условия реакции описаны выше. Продукт реакции жидкой консистенции фракционировался в вакууме при 25—27°. После фракционирования было собрано

1,8 *г* жидкости с n_D^{20} 1,4098, в которой бисульфитным методом найдено 0,54 *г* непрореагировавшего винилтрет. бутилового эфира и по разности определено 1,26 *г* метилового эфира метакриловой кислоты. Остаток в перегонной колбе представлял высоковязкую жидкость, которая была растворена в бензоле при нагревании и осаждена метанолом. При этом было выделено 0,757 *г* сополимера. В жидкости, оставшейся после выделения и очистки сополимера, найдено 0,27 *г* метилового эфира метакриловой кислоты и 1,08 *г* винилтрет. бутилового эфира.

Выделенный сополимер исследовался на растворимость путем подбора растворителей. Установлено, что сополимер растворяется в смеси этанола и серного эфира (1 : 1), тогда как полимер метилового эфира метакриловой кислоты в этой смеси не растворяется. Высушенный с точностью до 0,0001 *г* сополимер анализировался на содержание углерода и водорода.

По указанной выше методике исследовалась сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты с винилтрет. бутиловым эфиром при других молярных соотношениях исходных мономеров. Соотношения исходных мономеров, выходы и состав сополимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выходы и состав сополимеров метилметакрилата (I) и винилтрет.бутилового эфира (II)

(инициатор—перекись бензола)

Молярное соотношение исходных мономеров в %		Выход в %	Элементарный состав		Молярный состав звеньев в сополимере в %	
(I)	(II)		С в %	Н в %	(I)	(II)
100	—	97,2	59,98 59,98	8,16 8,21	100	—
75	25	71,48	60,59 60,62	8,63 8,70	97	3
50	50	13,80	62,56 62,31	8,90 8,66	79,66	20,34
25	75	2,05	63,05 63,60	8,61 8,72	72,3	27,7
—	100		Полимеризации нет		—	—

Винилтрет.бутиловый эфир после нагревания с перекисью бензоила полимера не образовал и остался без изменения (n_D^{20} 1,4002).

2. Сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и винилтрет.бутилового эфира в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Для сополимеризации взято 2,5 *г* (0,025 *мол*) метилового эфира метакриловой кислоты и 2,5 *г* (0,025 *мол*) винилтрет. бутилового эфира. Условия реакции описаны выше. Содержимое ампулы, вязкой консистенции, растворялось в бензоле и осаждалось метанолом. Сополимер сушился до постоянного веса и анализировался на углерод и водород. В растворе после осаждения и очистки сополимера титрованием найдено 0,144 *г* метилового эфира метакриловой кислоты и 1,545 *г* винилтрет. бутилового эфира. Аналогичным образом исследовалась сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и винилтрет. бутилового эфира при других молярных соотношениях исходных мономеров. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Следует отметить, что сополимеры, полученные при молярном соотношении (1 : 3) и (1 : 19) метилметакрилата и винилтрет.бутилового эфира, осаждались в гексане вследствие их частичной растворимости в метаноле

и полной растворимости в этаноле и серном эфире. Кроме того, выделен сополимер, который не растворяется в метаноле, содержит углерода

Таблица 3

Выходы и состав сополимеров метилметакрилата (I) и винилтрет. бутилового эфира (II)

(инициатор — динитрилазоизомасляной кислоты)

Молярные соотношения исходных мономеров в %		Выходы полимеров и сополимеров в %	Элементарный состав		Молярный состав звеньев в сополимере в %	
(I)	(II)		С в %	Н в %	(I)	(II)
100	—	94,5	59,98 59,98	8,16 8,21	100	—
95	5	90,6	59,65 59,65	7,99 8,05	100	—
75	25	81,6	59,98 59,98	8,16 8,21	100	—
50	50	60,6	61,45 61,59	8,87 8,72	87,33	12,67
25	75	21,2	62,65 62,55	9,27 9,36	78,33	21,67
5	95	8,2	64,92 64,72	9,67 9,79	59,83	40,17
—	100		Полимеризации нет			

61,92% и 62,31%, что соответствует сополимеру следующего состава: 81,2% звеньев метилметакрилата и 18,8% звеньев винилтрет. бутилового эфира.

Винилтрет. бутиловый эфир после нагревания с динитрилом азоизомасляной кислоты полимера не образовал и остался без изменения.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция сополимеризации метилового эфира метакриловой кислоты и винилтрет.бутилового эфира и получены их сополимеры.
2. Установлено, что содержание винилтрет.бутилового эфира в сополимере с метилметакрилатом повышается с увеличением его концентрации в исходной смеси мономеров.
3. Винилтрет.бутиловый эфир не полимеризуется под влиянием перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 30.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 1049.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 323.
3. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 126.
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 484.
5. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 924.
6. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 133.
7. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952, стр. 59.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 8. ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ β-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТАНОЛА И β-(2,5-ДИХЛОРФЕНИЛАМИНО)ЭТАНОЛА

Систематическое изучение свойств ряда виниловых эфиров этаноламинов дало нам возможность выявить и объяснить определенную зависимость между характером аминогруппы и реакционной способностью винилового эфира [1—6]. Виниловые эфиры, содержащие первичную или вторичную аминогруппы, инертны к ионным превращениям [1, 2]. Замена водородов аминогруппы на алкильные и, особенно, фенильные радикалы приводит к повышению реакционной способности винилового эфира [3—5]. Эта зависимость проявилась также и у виниловых эфиров β-(диметиламино)этанола $CH_2 = CHOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (I) и β (2,5-дихлорфениламино)этанола $CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2$ (II), которые по своим свойствам оказались подобными виниловым эфирам этаноламинов, содержащим аналогичные по характеру аминогруппы. Так, виниловый эфир β-(диметиламино)этанола (I) полностью повторяет свойства винилового эфира β-(диэтиламино)этанола $CH_2 = CHOCH_2CH_2N\ (C_2H_5)_2$ [3]; он при взаимодействии со спиртами образует ацетали:

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2N\,(CH_3)_2 + HOCH_2CH_2N\,(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH\,[OCH_2CH_2N\,(CH_3)_2]_2. \qquad \text{(III)}$$

Реакция протекает только при длительном нагревании до 100° и выход ацеталя (III) составляет всего лишь 4—5%. Виниловый эфир (I) также не полимеризуется под влиянием ионных катализаторов (хлорное железо, концентрированная соляная кислота).

Виниловый эфир β-(2,5-дихлорфениламино)этанола (II) подобен виниловому эфиру β-(фениламино)этанола $CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_5$ [4]; он благодаря большой подвижности водорода при азоте, под влиянием следов концентрированной соляной кислоты, легко претерпевает следующее превращение:

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 + CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[CH_3CH \begin{matrix} \diagup OCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 \\ \diagdown \underset{\displaystyle C_6H_3Cl_2}{\underset{|}{N}}CH_2CH_2OCH = CH_2 \end{matrix} \right] \rightarrow HOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 + (C_{12}H_{13}ONCl_2)_2$$

Из-за легко протекающей в указанном направлении реакции не удалось присоединить спирты и осуществить ионную полимеризацию винилового эфира β-(2,5-дихлорфениламино)этанола. Циклический ацеталь типа

оксазолидина здесь не образуется, по-видимому благодаря пространственным затруднениям. Отсутствие циклического ацеталя отмечалось и в продуктах взаимодействия β-(2,5-дихлорфениламино)этанола с винилбутиловым эфиром, что отличало указанный аминоспирт от β-(фениламино) этанола [4]. Были выделены лишь вещества (V)—(VIII), образование которых протекало, по-видимому, следующим образом:

$$1.\ CH_2 = CHOC_4H_9 + HOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 \rightarrow \left[CH_3CH \begin{matrix} \diagup OC_4H_9 \\ \diagdown OCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 \end{matrix} \right] \rightarrow$$

(IV)

$$\rightarrow HOC_4H_9 + CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2$$

(V)

$$2.\ 2CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 \rightarrow \left[CH_3CH \begin{matrix} \diagup OCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 \\ \diagdown NCH_2CH_2OCH = CH_2 \\ \quad | \\ \quad C_6H_3Cl_2 \end{matrix} \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow HOCH_2CH_2NHC_6H_3Cl_2 + (C_{12}H_{13}ONCl_2)_2$$

(VI) (VII)

$$3.\ CH_2 = CHOC_4H_9 + HOC_4H_9 \rightarrow CH_3CH\,(OC_4H_9)_2 \qquad (VIII).$$

Искомый ацеталь (IV) оказался нестойким: разлагался при перегонке в вакууме (3—5 *мм*). Не исключена возможность образования, наряду с указанными превращениями, ацеталя (IX) и его разложения по схеме:

$$CH_3CH \begin{matrix} \diagup OC_4H_8 \\ \diagdown NCH_2CH_2OH \\ \quad | \\ \quad C_6H_3Cl_2 \end{matrix} \rightarrow HOC_4H_9 + (C_{10}H_{11}ONCl_2)_2.$$

(IX)

Виниловые эфиры (I) и (II) были получены винилированием соответствующих аминоспиртов, причем для эфира (II) реакция протекала под влиянием едкого кали, используемого в качестве катализатора, а для винилового эфира (I) — лишь в присутствии алкоголята калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Виниловый эфир β-(диметиламино)этанола (I). β-(диметиламино)этанол получали из окиси этилена и 33%-ного водного раствора диметиламина; из водного раствора аминоспирт выделяли многократной перегонкой с бензолом. Алкоголят калия получали взаимодействием β-(диметиламино)этанола с металлическим калием (добавляемым постепенно в виде маленьких кусочков) при температуре 15—20°. В двухлитровый вращающийся автоклав загружали 68 *г* β-(диметиламино)этанола (т. кип. 135—136°; n_D^{20} 1,4300), 7,3 *г* его алкоголята калия, 150 *мл* бензола; затем подавали ацетилен до давления 14—16 *атм*. Автоклав нагревали до 140—150° и выдерживали эту температуру в течение 5—6 *ч*. За это время поглотилось необходимое для винилирования количество ацетилена. Продукт реакции

* В проведении опытов принимали участие лаборант В. А. Забавина и студентка Т. Т. Минакова.

перегоняли вначале в вакууме, затем при атмосферном давлении. После отгонки бензола были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 95—110°; 41,4 *г*
Фр. II, т. кип. 110—120°; 20,3 *г*
Фр. III, т. кип. 120—124°; 25,6 *г* (29,3% от теорет.)
Смола 17,9 *г*

Из фракции III после обработки металлическим натрием и перегонки был получен в количестве 24 *г* виниловый эфир β-(диметиламино) этанола; бесцветная с аминным запахом жидкость: т. кип. 123—124°; n_D^{20} 1,4242; d_4^{20} 0,8377; найдено *MR* 35,1; *M* (криоскопически в бензоле) 110,7; 112,2; вычислено для $C_6H_{13}ON$ *MR* 35,02; *M* 115,1

Найдено %: C 62,21; 62,38; H 11,29; 11,25; N 12,00; 11,81
$C_6H_{13}ON$. Вычислено %: C 62,61; H 11,38; N 12,16

Виниловый эфир легко гидролизовался 2%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре с образованием ацетальдегида и аминоспирта; найдено: 98,4; 98,7 % эфира. Литературные данные: т. кип. 50° (16 *мм*) [7]; т. кип. 124° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4235 [8].

Фракции I и II представляли собой искомый виниловый эфир с примесью бензола, который удается отделить лишь перегонкой на ректификационной колонке.

Присоединение спиртов к виниловому эфиру β-(диметиламино) этанола проводили в трехгорлой колбе с мешалкой и термометром. В колбу загружали 8,9 *г* (0,077 *г-мол*) винилового эфира β-(диметиламино) этанола и 6,9 *г* (0,07 *г-мол*) β-(диметиламино) этанола (т. кип. 135—136°; n_D^{20} 1,4300); при температуре 95—100° в смесь вводили 2—3 капли концентрированной соляной кислоты и поддерживали температуру 95—100° в течение 15—18 *ч*. Продукты реакции перегоняли в вакууме, были получены:

Фр. I, т. кип. 26—35° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4267; 13,8 *г*
Фр. II, т. кип. 100—103° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4347; 0,7 *г* (4,5% от теорет.)
Смола 1,3 *г*

Фракция I представляла собой смесь исходных продуктов. Фракция II очищалась повторной перегонкой в вакууме; из нее был выделен искомый ацеталь, представляющий собой бесцветную подвижную жидкость, т. кип. 98,5—99° (8 *мм*), n_D^{20} 1,4343; d_4^{20} 0,8952; найдено *MR* 59,46; вычислено для $C_{10}H_{24}O_2N_2$ *MR* 59,54.

Найдено %: C 58,20; 58,23; H 11,63; 11,62; N 14,04; 13,93
$C_{10}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: C 58,79; H 11,84; N 13,71

Виниловый эфир β-(2,5-дихлорфениламино)этанола (II). Виниловый эфир получали из β-(2,5-дихлорфениламино) этанола* по методике, описанной в п. 1, с тем исключением, что в качестве катализатора брали едкое кали и температуру реакции поддерживали 190—200°. Продукты реакции разделяли перегонкой в вакууме. Этим методом из 14,0 *г* β-(дихлорфениламино)этанола (т. пл. 49—51°) были получены:

Фр. I, т. кип. 125—150° (8 *мм*); n_D^{19} 1,5830; 1,4 *г*
Фр. II, т. кип. 150—151° (7,5 *мм*); n_D^{19} 1,5728; 8,3 *г*
Смола 5,4 *г*

Из фракции II после повторной перегонки в вакууме был выделен виниловый эфир β-(2,5-дихлорфениламино) этанола в виде густой светло-желтой жидкости; т. кип. 135—137° (4 *мм*); 142—144° (5,5 *мм*); n_D^{20} 1,5725; d_4^{20} 1,2506; найдено *MR* 61,14; вычислено для $C_{10}H_{11}ONCl_2$ *MR* 59,29. Разницу между найденным и вычисленным значением молекулярной рефрак-

---

* За предоставленный в наше распоряжение аминоспирт выражаем благодарность К. Д. Петрову.

ции можно объяснить, очевидно, наличием фенильного радикала в молекуле винилового эфира

Найдено %: C 51,84; 51,97; H 4,89; 4,77; N 5,87; 5,85; Cl 30,45; 30,11
$C_{10}H_{11}ONCl_2$. Вычислено %: C 51,74; H 4,77; N 6,03; Cl 30,59

В результате гидролиза винилового эфира 2%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре был выделен β-(2,5-дихлорфениламино) этанол с т. пл. 49—50° и ацетальдегид, который определялся бисульфитным методом.

Результаты винилирования β-(2,5-дихлорфениламино)этанола в других условиях приведены в таблице.

№ опыта	Катализатор	Растворитель	Температура реакции в °C	Продолжительность реакции в часах	Выход чистого винилового эфира в % от теорет.
1	Едкое кали	Бензол	190—200	5—6	52,54
2	»	Диоксан	190—200	5	41,5
3	»	»	150—160	5	55,0
4	»	»	70—80	5	—

Исследование отношения винилового эфира β-(2,5-дихлорфениламино) этанола к каталитическому количеству концентрированной соляной кислоты проводили в круглодонной колбе с мешалкой. К 39,2 *г* эфира при температуре 20° прибавили 2—3 капли концентрированной соляной кислоты. Температура постепенно в течение 30 *мин* поднялась до 35°: реакционная масса сильно загустела и приобрела темнобордовую окраску. В результате разгонки 38,3 *г* продуктов реакции были получены:

Фр. I. т. кип. 142—145° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5728; 19,9 *г*
Фр. II, т. кип. 146—190° (5 *мм*); 11,2 *г*
Густой смолистый остаток 7,2 *г*

Фракция I представляла собой исходный виниловый эфир. Фракция II закристаллизовалась; из нее после промывки петролейным эфиром (т. кип. 64—69°) и сушки был выделен β-(2,5-дихлорфениламино) этанол с т. пл. 49—51°. Смолистый остаток растворяли в ацетоне, высаживали изопентаном (т. кип. 26—27°) и сушили в вакууме (3—4 *мм*). По данным анализа, этот остаток отвечает соединению $(C_{12}H_{13}ONCl_2)_2$. Найдено *M* (криоскопически в бензоле) 507; 520; вычислено для $(C_{12}H_{13}ONCl_2)_2$ *M* 516,2.

Найдено %: C 55,87; 55,84; H 5,10; 5,07; Cl 28,43; 28,21; N 5,71; 5,59
$C_{12}H_{13}ONCl_2$. Вычислено %: C 55,81; H 5,07; Cl 27,50; N 5,23

Взаимодействие β-(2, 5-дихлорфениламино)этанола с винилбутиловым эфиром. К смеси, состоящей из 26,8 г (0,13 *г-мол*) β-(2,5-дихлорфениламино)этанола (т. пл. 49—50°) и 13,0 *г* (0,13 *г-мол*) винилбутилового эфира (т. кип. 92—93°; n_D^{20} 1,4028; не растворяет аминоспирт), при 20° и перемешивании добавлены 2 капли концентрированной соляной кислоты. Наблюдались быстрый подъем температуры до 65° и превращение реакционной массы в темнобордовую густую однородную жидкость, которую перемешивали в течение 4,5 *ч* и затем оставили на 20 *ч*. При перегонке продуктов реакции в вакууме были выделены 6,5 *г* бутилового спирта (т. кип. 115°; n_D^{22} 1,3988), 1,6 *г* дибутилацеталя (т. кип. 184—185°; n_D^{21} 1,4083), 17,6 *г* β-(2,5-дихлорфениламино)этанола и 13,6 *г* твердого остатка. Последний очищали двукратным переосаждением изопентаном из ацетонового раствора и выделяли в виде густого красно-коричневого

липкого продукта, представляющего, по данным анализа, очевидно, смесь веществ $(C_{10}H_{11}ONCl_2)_2$ и $(C_{12}H_{13}ONCl_2)_2$. Найдено M (криоскопически в бензоле) 516; 497; вычислено для $(C_{12}H_{13}ONCl_2)_2$ M 516,2; для $(C_{10}H_{11}ONCl_2)_2$ M 461,1

Найдено %:	C 53,43; 53,23;	H 5,09; 5,02;	Cl 28,47; 27,94;	N 5,69; 5,68
$C_{12}H_{13}ONCl_2$. Вычислено %:	C 55,81;	H 5,07;	Cl 27,5;	N 5,23
$C_{10}H_{11}ONCl_2$. Вычислено %:	C 51,74;	H 4,77;	Cl 30,59;	N 6,03

ВЫВОДЫ

1. Получены виниловые эфиры β-(диметиламино)этанола и β-(2,5-дихлорфениламино)этанола и исследованы некоторые превращения этих эфиров.

2. Изучено взаимодействие β-(2,5-дихлорфениламино)этанола с винилбутиловым эфиром.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 328.
2. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1112.
3. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 368.
4. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 146.
5. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 913.
6. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, И. А. Чекулаева и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 544.
7. I. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and carbon monoxide chemistry, 1949, стр. 89. N. Y. Reinhold publ. corporation.
8. L. Knorr, H. Matthes, Ber. 32, 738 (1899).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, А. А. АХРЕМ и В. В. КОХОМСКАЯ

α-КЕТООКИСИ

СООБЩЕНИЕ 8. ПРЕВРАЩЕНИЯ α-ДИОКИСИ β,β-ДИМЕТИЛДИВИНИЛКЕТОНА

В одном из предыдущих сообщений [1] было показано, что при окислении β, β-диметилдивинилкетона [2] щелочной перекисью водорода в диоксане с высоким выходом получается кетодиокись (II)

$$\underset{\text{(I)}}{(CH_3)_2C=CH\cdot CO\cdot CH=CH_2} \xrightarrow[NaOH]{2H_2O_2} \underset{\text{(II)}}{(CH_3)_2\overset{O}{C-CH}\cdot CO\cdot \overset{O}{CH-CH_2}}$$

Представляло интерес изучить химические превращения этого легко доступного соединения, обладающего благодаря наличию двух окисных циклов, сопряженных с карбонильной группой, разнообразной реакционной способностью. Настоящее сообщение и посвящено изучению взаимодействия α-кетодиокиси (II) со спиртами, уксусной кислотой, аминами и другими соединениями, содержащими подвижной водород. При гидролизе водой α-кетодиокиси (II) при комнатной температуре образуется, как нами было показано ранее [1], 2,2-диметил-3,5-диокситетрагидро-4-пирон (III) в виде двух стереоизомерных форм — кристаллической и жидкой.

Гидрирование 2,2-диметил-3,5-диокситетрагидро-4-пирона (III) (смесь изомеров) водородом под давлением 120 *атм*, в присутствии никеля Ренея, дает с высоким выходом 2,2-диметил-3,4,5-триокситетрагидропиран (IV), легко ацетилирующийся при действии уксусного ангидрида в триацетат (V):

$$\underset{\text{(III)}}{\text{HO, OH, }(CH_3)_2\text{-тетрагидро-4-пирон}} \xrightarrow[120\ атм]{H_2/Ni} \underset{\text{(IV)}}{\text{HO, OH, OH, }(CH_3)_2\text{-тетрагидропиран}} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \underset{\text{(V)}}{CH_3COO,\ OCOCH_3,\ OCOCH_3,\ (CH_3)_2\text{-тетрагидропиран}}$$

Попытки расщепить триоксипиран (IV) газообразным хлористым водородом или концентрированной соляной кислотой, а также его триацетат (V) хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого цинка, с целью получения полиоксисоединений, не увенчались успехом. Во всех случаях возвращался исходный продукт и наблюдалось образование смолы. При взаимодействии α-кетодиокиси (II) с ледяной уксусной кислотой и уксусным ангидридом при 150° образуется диацетат, имеющий, по-видимому, фурановую структуру (VI):

При нагревании α-кетодиокиси (II) с метиловым спиртом при 250° выделен кристаллический продукт, который по составу отвечает 2-(α-метокси)-изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-ону (VII):

Аналогичным образом происходит присоединение этилового и изопропилового спиртов к α-кетодиокиси (II) с образованием 2-(α-этокси) изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (VIII) и 2-(α-изопропокси) изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (IX):

При этом выход продуктов реакции падает вместе с увеличением молекулярного веса, взятого в реакцию спирта.

Гидрирование α-кетодиокиси (II) в присутствии никеля Ренея при комнатной температуре приводит к образованию смеси, из которой удалось выделить 2-изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-он (X) и 2-изопропилтетрагидрофуран-3-он (XI):

Смесь соединений (X) и (XI) образуется в этой реакции как при поглощении 2 *мол* водорода, так и 1 *мол* водорода.

Известные α,α-диметилтетрагидро-4-пирон [2] (XII) и 2,5,5-триметилтетрагидрофуран-3-он (XIII) [3] в продуктах гидрирования не обнаружены.

При взаимодействии α-кетодиокиси (II) с 50%-ным водным пиперидином получают с высоким выходом 2-(α-N-пиперидино)-изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-он (XIV):

Под влиянием уксусного ангидрида аминооксифуранон (XIV) легко дегидратируется с образованием 2-(α-N-пиперидино) изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (XV), а при взаимодействии с фениллитием дает 2-(α-N-пиперидино) изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофуран (XVI):

Аминооксифуранон (XIV) и продукт его дегидратации (XV) под влиянием хлористого водорода и пикриновой кислоты легко дезаминируются с образованием, соответственно хлоргидрата и пикрата пиперидина, подобно тому, как это наблюдалось ранее на примере разложения хлоргидратов алифатических β-аминокетонов [4]. Аминооксифуранон (XIV) и продукт его дегидратации (XV) с иодистым метилом дают соответствующие иодметилаты. При действии хлористого пропионила на фурановый гликоль (XVI) также происходит дезаминирование последнего с образованием хлоргидрата пиперидина, а соответствующих пропионовых эфиров выделить не удается. Синтез подобных эфиров нас интересовал в связи с изысканием новых обезболивающих веществ.

При реакции α-кетодиокиси (II) с 50%-ным водным раствором диэтиламина образуется 2-(α-диэтиламино) изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-он (XVII), который с фениллитием дает 2-(α-N-диэтиламино)-изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофуран (XVIII):

При действии хлористого водорода на аминооксифуранон (XVII) происходит его дезаминирование с образованием хлоргидрата диэтиламина. Кристаллический иодметилат соединения (XVII) получить также не удалось.

При взаимодействии α-кетодиокиси (II) с водным раствором диметиламина образуется 2-(α-N-диметиламино)изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-он (XIX), который с фениллитием дает 2-(α-N-диметиламино) изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофуран (XX);

Попытки изомеризовать α-кетодиокись (II) в трикарбонильное соединение (XXI) в присутствии фтористого бора, безводного хлористого алюминия и концентрированной серной кислоты не привели к ясным результатам. В случае безводного хлористого цинка получено два продукта — жидкий и кристаллический, из которых последний содержит цинк. Строе-

ние этих продуктов установить пока не удалось. Жидкий продукт представляет, возможно, недостаточно очищенный 2-метилгексан-3,4,5-трион (XXI).

При действии на кетодиокись (II) натрмалонового эфира при —5° образуется продукт неустановленного строения, выделить который в индивидуальном виде не удалось, так как он разлагается, не перегоняясь, при температуре бани 203° и давлении 0,01 *мм*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование диоксипирона (III)

а) 11 *г* кристаллического диоксипирона (III) (т. пл. 107—108°) [1] растворяли в 100 *мл* дестиллированной воды и гидрировали во вращающемся автоклаве в присутствии 2 *г* никеля Ренея, при 98—110° и давлении водорода 120 *атм*. За 4 *ч* 30 *мин* поглотилось 1,7 *л* водорода, против 1,54 *л* требующихся по расчету. После отделения катализатора и разгонки продукта в вакууме получено 9,5 *г* 2,2-диметил-3,4,5-триокситетрагидропирана (IV) в виде очень вязкого бесцветного сиропа с т. кип. 150—151° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4910

Найдено %: C 51,77; 51,68; H 8,59; 8,65
$C_7H_{14}O_4$. Вычислено %: C 51,84; H 8,70

б) 16,2 *г* жидкого изомера диоксипирона (III) [т. кип. 107—109° (0,1 *мм*)] [1] в 150 *мл* дестиллированной воды гидрировались, как описано в предыдущем опыте. Получено 8, 3 *г* триоксипирана (IV) в виде очень вязкого, бесцветного сиропа с т. кип. 148,5—149° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4942

Найдено %: C 51,80; 51,68; H 8,38; 8,51
$C_7H_{14}O_4$. Вычислено %: C 51,84; H 8,70

в) При гидрировании в тех же условиях смеси изомеров диоксипирона (III) выделен триоксипиран (IV) в виде очень вязкого бесцветного сиропа с т. кип. 148—149° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4892

Найдено %: C 51,39; 51,45; H 8,95; 9,07
$C_7H_{14}O_4$. Вычислено %: C 51,84; H 8,70

Найдено %: OH 31,11; 33,08 (в пиридине)
$C_7H_{11}(OH)_3$. Вычислено %: OH 31,46

Триацетат 2,2-диметил-3,4,5-триокситетрагидропирана (V)

Смесь 10 *г* триоксипирана (IV), 100 *г* уксусного ангидрида и 10 *г* ацетата натрия нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 *ч*. Затем продукт реакции выливали в ледяную воду (400 *мл*), нейтрализовали двууглекислой содой, экстрагировали эфиром и сушили безводным сульфатом магния. После разгонки в вакууме получено 15 *г* триацетатта 2,2-диметил-3,4,5-триокситетрагидропирана (V) в виде вязкого бесцветного сиропа с т. кип. 142—143° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 1,1521; найдено *MR* 66,63; вычислено *MR* 66,64

Найдено %: C 54,10; 54,20; H 6,94; 7,04
$C_{13}H_{20}O_7$. Вычислено %: C 54,16; H 6,99

Найдено *M* 285,8; 285,2 (в бензоле)
$C_{13}H_{20}O_7$. Вычислено *M* 288

Найдено %: CH_3CO 45,18; 45,78
$C_{13}H_{20}O_7$. Вычислено %: CH_3CO 44,76

Диацетат 2-(α-окси)изопропил-4-оксифуран-3-она (VI)

Смесь 10 *г* кетодиокиси (II), 34 *г* ледяной уксусной кислоты и 26 *г* свежеперегнанного уксусного ангидрида нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 150° в течение 2 *ч*. После отгонки избытка уксусной кислоты и уксусного ангидрида остаток перегоняли в вакууме. При этом получено 11 *г* продукта с т. кип. 120—130° (1 *мм*), из которог рядом последующих разгонок выделено 5,5 *г* диацетата (VI) в виде вязкого сиропа, окрашенного в желтый цвет с т. кип. 131—132° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4525; d_4^{20} 1,1717; найдено *MR* 56,28; вычислено *MR* 55,58

Найдено %: C 54,17; 54,10; H 6,41; 6,50
$C_{11}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 54,09; H 6,60

Найдено *M* 243,4; 240,8 (в бензоле)
$C_{11}H_{16}O_6$. Вычислено *M* 244

Найдено %: CH_3CO 36,1 35,92;
$C_{11}H_{16}O_6$. Вычислено %: CH_3CO 35,22

Диацетат (V) не содержит свободных гидроксильных групп; он дает 2,4-динитрофенилгидразон, перекристаллизовать который не удалось.

2-(α-метокси)изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-он (VII)

Раствор 5 *г* кетодиокиси (II) в 60 *мл* метилового спирта нагревали в закрытой металлической ампуле при 250° в течение 1 *ч*. После отгонки метанола остаток разгоняли в вакууме. Таким образом из трех опытов, проведенных в аналогичных условиях, получено 9,3 *г* густой жидкости оранжевого цвета, кипящей в пределах 112—125° (7,5 *мм*). При стоянии жидкость частично кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывали и после перекристаллизации из н. гексана получено 3 *г* 2-(α-метокси) изопропил Δ^4-

Найдено %: C 61,54; 61,72; H 7,79; 7,82
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 61,52; H 7,74

Найдено %: OCH_3 20,28; 20,08
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: OCH_3 19,87

Найдено: *M* 218,9; 219,9(в бензоле) 142,7; 140,5 (в диоксане)
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено: *M* 156

Найдено %: OH 13,69; 13,89 (в пиридине)
$C_8H_{11}O_2(OH)$ (энол) Вычислено %: OH 10,88

дигидрофуран-3-она (VII) в виде бесцветных игл с т. пл. 125—126°. Завышенное значение молекулярного веса в бензоле объясняется, по-видимому, ассоциацией соединения (VII) с бензолом.

Полученное соединение (VII) не гидрируется в присутствии никеля Ренея, платины и палладия при комнатной температуре; дает темносинюю окраску при действии раствора хлорного железа, не реагирует с диазометаном; обесцвечивает раствор перманганата калия; дает 2,4-динитрофенилгидразон, перекристаллизовать который не удалось; при бромировании бромом в хлороформе или ледяной уксусной кислоте наблюдается выделение бромистого водорода.

После вторичной разгонки в вакууме жидкого продукта, полученного после отделения кристаллов, выделено 4,5 *г* вещества с т. кип. 93—94° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,1195, которое при стоянии частично кристаллизуется в продукт (VII) с т. пл. 125—126°

Найдено %: C 58,9; 58,72; H 7,45; 7,47
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 61,52; H 7,74

Найдено: M 220,5; 221,6; (в бензоле); 141; 138,4 (в диоксане)
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено: M 156

Найдено %: OH 13,71; 13,6 (в пиридине)
$C_8H_{12}O_3$. (энол). Вычислено %: OH 10,88

жидкий продукт дает темнозеленую окраску с водным раствором хлорного железа; по отношению к раствору перманганата калия 2,4-динитрофенилгидразину и брому он ведет себя аналогично кристаллическому продукту (VII).

Получение 2-(α-этокси)изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (VIII)

В аналогичных условиях из 20 *г* кетодиокиси (II) и 240 *мл* этанола (в результате четырех опытов) получено два продукта: 12,7 *г* с т. кип. 104—113° (3,5 *мм*); n_D^{14} 1,4622 и 2,8 *г* с т. кип. 113—131° (3,5 *мм*), из которых при растворении в дестиллированной воде выделено 2 *г* 2-(α-этокси)изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (VIII) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 116—117° (из н. гексана)

Найдено %: C 63,51; 63,71; H 8,33; 8,34
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: C 63,51 H 8,29

Найдено %: OC_2H_5 27,58
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: OC_2H_5 26,47

Дигидрофуранон (VIII) дает темносинюю окраску с водным раствором хлорного железа, обесцвечивает раствор перманганата; при приливании брома к раствору вещества в хлороформе или ледяной уксусной кислоте наблюдается выделение бромистого водорода. Жидкий продукт, полученный после отделения кристаллов, вторично разогнан в вакууме. При этом выделено 8,0 *г* вещества с т. кип. 91—91,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4672; d_4^{20} 1,0974

Найдено %: C 58,18; 58,06; H 8,84; 8,26
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: C 63,51; H 8,29

Найдено: M 208; 210,1 (в бензоле); 154; 152,2 (в диоксане)
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено: M 170

Найдено %: OH 12,28; 12,19 (в пиридине)
$C_9H_{13}O_2(OH)$ (энол). Вычислено %: OH 10,0

При действии водного раствора хлорного железа продукт дает темнозеленую окраску.

Получение 2-(α-изопропокси)изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (IX)

Раствор 5 *г* кетодиокиси (II) в 60 *мл* изопропилового спирта нагревали в закрытой металлической ампуле в течение 1 *ч* при 240°. Из трех аналогичных опытов было получено 7,65 *г* жидкости желтоватого цвета с т. кип. 100—120° (3 *мм*), из которой при разбавлении водой выделен 1 *г* 2-(α-изопропокси)изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (IX) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 128,5—129° (из н.гексана).

Найдено %: C 65,49; 65,50; H 8,95; 8,98
$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 65,2 H 8,74;

Найдено: M 234,7; 234,3 (из бензола)
$C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено: M 184,2

Дигидрофуранон (IX) дает темносинюю окраску с водным раствором хлорного железа.

Гидрирование кетодиокиси (II)

10 *г* кетодиокиси (II) в 30 *мл* этилового спирта гидрировали при комнатной температуре в присутствии 1 *г* никеля Ренея. За 38 *ч.* поглотилось 3,16 *л* водорода (2 *мол*). После отделения катализатора продукт был дважды разогнан в вакууме; при этом было получено 3 *г* 2-изопропилтетрагидрофуран-3-она (XI) в виде подвижной жидкости с т. кип. 166—166,5° (737 *мм*); 74,5—74,75° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4252; d_4^{20} 0,9551; найдено *MR* 34,35; вычислено *MR* 33,98

Найдено %: C 65,5; 65,5; H 9,67; 9,71
$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: C 65,58; H 9,43

Найдено: *M* 124,2; 124,2 (в бензоле)
$C_7H_{12}O_2$. Вычислено: *M* 128

Семикарбазон плавится при 127—128° (из смеси ацетон-н. гексан).

Найдено %: N 22,19; 22,16
$C_8H_{15}O_2N_3$. Вычислено %: N 22,69

Фуранон (XI) не содержит гидроксильных групп. Наряду с фураноном (XI) в этом опыте было выделено ~3,5 *г* 2-изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-она (X) в виде густой жидкости с т. кип. 97—98° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1,1015; найдено *MR* 35,65; вычислено *MR* 35,5

Найдено %: C 58,1; 58,0; H 8,54; 8,48
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: C 58,3; H 8,39

Найдено: *M* 148,3; 146,2
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено: *M* 144

Найдено %: OH 11,19; 11,13
$C_7H_{11}O_2$(OH). Вычислено %: OH 11,79

Семикарбазон плавится при 186,5° с разложением (из абсолютного спирта).

Найдено %: N 20,89; 21,04
$C_8H_{15}O_3N_3$. Вычислено %: N 20,88

Оксифуранон (X) не гидрируется в присутствии никеля Ренея при комнатной температуре. Такой же результат был получен при гидрировании кетодиокиси (II) при комнатной температуре в присутствии никеля Ренея в течение 8 *ч* 30 *мин* с поглощением только 1 *мол* водорода. В этом опыте из 10 *г* кетодиокиси (II) было получено 2 *г* соединения (X), 2,5 *г* соединения (XI) и 2,5 *г* исходной кетодиокиси (II).

Получение 2-(α-N-пиперидино)изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-она (XIV)

2 *г* кетодиокиси (II) прибавляли к раствору 1,4 *г* пиперидина в равном количестве дестиллированной воды. Реакция протекала с выделением тепла. За 3 *мин* температура смеси поднялась с 20 до 60°. Периодическим охлаждением ледяной водой температуру смеси поддерживают не выше 60°. При этом на дно колбы выпадает масло, которое через 20 *мин* полностью закристаллизовалось. Кристаллы отфильтрованы и промыты трижды водой. После перекристаллизации из 50%-ного водного метилового спирта получено 1,9 *г* 2-(α-N-пиперидино)изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-она (XIV) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 85—86°

Найдено %: C 63,34; 63,39; H 9,24; 9,32; N 6,22; 6,10
$C_{12}H_{21}O_3N$. Вычислено %: C 63,40; H 9,31; N 6,16

Иодметилат получен нагреванием соединения (XIV) с избытком иодистого метила при 50—55° в течение 8 *ч* и плавился с разложением при 158—159° (из ацетона)

Найдено %: N 3,57; 3,52
$C_{13}H_{24}O_3NJ$. Вычислено %: N 3,79

Через раствор 0,2 *г* аминооксифуранона (XIV) в 30 *мл* абсолютного эфира, при охлаждении ледяной водой, пропускали сухой хлористый водород в течение 30 *мин*; при этом получено 0,07 *г* хлоргидрата пиперидина с т. пл. 242,5—243,5° (из смеси спирта с эфиром), не давшего депрессии с заведомым образцом. При действии на 0,5 *г* аминооксифуранона (XIV) спиртового раствора 0,5 *г* пикриновой кислоты выделено 0,25 *г* пикрата пиперидина с т. пл. 149—150° (из абсолютного спирта), не дающего депрессии с известным образцом.

Получение 2-(α-N-пиперидино)изопропил-Δ⁴-дигидрофуран-3-она (XV)

Смесь 7 *г* аминооксифуранона (XIV) и 28 *г* уксусного ангидрида стояла при комнатной температуре в течение 2 *ч*. После обычной обработки получено 3.8 *г* 2-(α-N-пиперидино)изопропил-Δ^4-дигидрофуран-3-она (XV) с т. кип. 131,5° (3 *мм*): n_D^{20} 1,5738

Найдено %: C 68,68; 68,86; H 9,04; 9,25
$C_{12}H_{19}O_2N$. Вычислено %: C 68,85; H 9,15

Иодметилат плавится при 134—135° с разложением (из смеси ацетона с абсолютным эфиром)

Найдено %: N 3,69; 3,64
$C_{13}H_{22}O_2NJ$. Вычислено %: N 3,98

При действии на аминофуранон (XV) хлористого водорода выделен хлоргидрат пиперидина с т. пл. 243—243,5°, не дающий депрессии с известным образцом. При действии на аминофуранон (XV) пикриновой кислоты получен пикрат пиперидина с т. пл. 149—150°, также не дающий депрессии с заведомым образцом.

Получение 2-(α-N-пиперидино)изопропил-3-фенил--3,4-диокситетрагидрофурана (XVI)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и трубкой для пропускания азота, помещали 5,3 *г* мелких стружек металлического лития и 150 *мл* абсолютного эфира. К этой смеси приливали 2 *г* бромбензола, а затем после начала реакции добавляли в течение 2 *ч* 20 *мин* еще 50 *г* бромбензола в 100 *мл* абсолютного эфира. Приливание бромбензола проводили при температуре кипения эфира. После приливания бромбензола реакционную массу кипятили еще 1 *ч*.

Затем к приготовленному таким образом фениллитию при температуре бани —10° в течение 1 *ч* 40 *мин* приливали по каплям 15 *г* аминооксифуранона (XIV) в 100 *мл* абсолютного эфира, смесь размешивали при комнатной температуре в течение 1 *ч* и оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день смесь нагревали при температуре кипения эфира в течение 3 *ч*, затем охлаждали и разлагали дестиллированной водой (80 *мл*). При этом выпадал кристаллический продукт, который отфильтровывали и промывали на фильтре эфиром и водой. После перекристаллизации из метанола получено 15,8 *г* 2-(α-N-пиперидино)изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофурана (XVI) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 169—170°

Найдено %: C 70,88; 70,89; H 8,60; 8,62; N 4,59; 4,82
$C_{18}H_{27}O_3N$. Вычислено %: C 70,79; H 8,91; N 4,58

При действии на аминооксифенилфуран (XVI) хлористого водорода выделен продукт с т. пл. 240,5—241,5°, не дающий депрессии с хлоргидратом

пиперидина. Тот же хлоргидрат пиперидина с т. пл. 240—241° получен при действии на аминофуран (XVI) хлористого пропионила. Ожидаемый пропионат не получен.

Получение 2-(α-N-диэтиламино)изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-она (XVII)

7 *г* кетодиокиси (II) прибавляли в течение 3 *мин* при 13° к раствору 4,2 *г* диэтиламина в равном объеме воды. Охлаждением водой температуру реакционной смеси в течение 2 *ч* поддерживали не выше 30°. После прекращения теплового эффекта смесь выдерживали 2 *ч* при комнатной температуре и выпавшее масло извлекали эфиром, сушили сульфатом натрия и разгоняли в вакууме. Получено 5,8 *г* 2-(α-N-диэтиламино)изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-она (XVII) в виде густой жидкости оранжевого цвета с т. кип. 124° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5472

Найдено %: C 61,33; 61,25; H 9,66; 9,81; N 6,35; 6,31
$C_{11}H_{21}O_3N$. Вычислено %: C 61,36; H 9,83; N 6,50

При действии на аминооксифуранон (XVII) хлористого водорода выделен продукт с т. пл. 231—231,5°, не давший депрессии с хлоргидратом диэтиламина. Попытка получить кристаллический иодметилат аминооксифуранона (XVII) не увенчалась успехом. При этом было выделено некристаллизующееся масло

Получение 2-(α-N-диэтиламино)изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофурана (XVIII)

Опыт проводился, как описано выше, при синтезе аминооксифурана (XVI). Из 7 *г* аминооксифуранона (XVII) и фениллития, приготовленного из 2,24 *г* металлического лития и 136 *г* бромбензола, получено 6,45 *г* 2-(α-N-диэтиламино)изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофурана (XVIII) в виде бесцетных кристаллов с т. пл. 122,5—123,5°.

Найдено %: C 69,75; 69,87; H 9,58; 9,46; N 4,56; 4,71
$C_{17}H_{27}O_3N$. Вычислено %: C 69,60; H 9,27; N 4,77

Получение 2-(α-N-диметиламино)изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-она (XIX)

3 *г* кетодиокиси (II) приливали при комнатной температуре к 3,2 *г* 30%-ного водного раствора диметиламина. Через 3 *мин* температура смеси достигла 52° и поддерживалась на этом уровне охлаждением колбы ледяной водой. Когда экзотермическая реакция прекратилась, охлажденный раствор экстрагировали эфиром и экстракт сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира и нагревания остатка с петролейным эфиром выделено 1,5 *г* кристаллов с т. пл. 73—74,5°. После перекристаллизации из абсолютного эфира получают 2-(α-N-диметиламино)изопропил-4-окситетрагидрофуран-3-он (XIX) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 74—75°.

Найдено %: C 57,89; 58,18; H 9,35; 9,03; N 7,32; 7,21
$C_9H_{17}O_3N$. Вычислено %: C 57,72; H 9,15; N 7,47

Получение 2-(α-N-диметиламино)изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофурана (XX)

Опыт проводят, как описано выше, при синтезе соединения (XVI). Из 3,5 *г* аминооксифуранона (XIX) и фениллития, приготовленного из 1,3 *г* металлического лития и 10,8 *г* бромбензола, получено 1,5 *г* 2-(α-N-диметиламино)-изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофурана (XX) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 148—149° (из спирта)

Найдено %: C 67,63; 67,44; H 8,70; 8,57; N 5,52; 5,25
$C_{15}H_{23}O_3N$. Вычислено %: C 67,92; H 8,74; N 5,28

Действие безводного хлористого цинка на кетодиокись (II)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 4 *г* плавленого хлористого цинка, 80 *мл* абсолютного эфира и при энергичном перемешивании приливали 4 *г* кетодиокиси (II). Смесь перемешивали при температуре кипения эфира в течение 3 *ч*. После охлаждения реакционную массу обрабатывали 10 *мл* воды, осадок отфильтровывали и промывали водой и эфиром. Эфирный слой отделяли и сушили сульфатом магния. Из трех опытов, проведенных в аналогичных условиях, получено ~6 *г* вязкой жидкости оранжевого цвета, темнеющей при стоянии в эксикаторе над фосфорным ангидридом с т. кип. 86,5° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 1,2339, содержащей, по-видимому, трикарбонильное соединение (XXI)

Найдено %: C 49,09; 49,17; H 6,98; 6,78
$C_7H_{10}O_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 52,5; H 7,5

Найдено: *M* 200,1; 199,8 (в бензоле); 198; 193,8 (в диоксане)
Вычислено: *M* 160

Найдено %: OH 13,73; 13,65
$C_7H_{10}O_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: OH 19,1

Вещество не содержит цинка и дает 2,4-динитрофенилгидразон, плавящийся при 146—146,5° с разложением, который не удалось перекристаллизовать

Найдено %: C 47,95; 47,95; H 4,21; 4,11; N 15,15; 14,96

Полученный продукт не дает пробы на энол с водным раствором хлорного железа, не содержит хлора и дает нейтральную реакцию. При перегонке его над фосфорным ангидридом и силикагелем он частично возвращается в неизмененном виде [т. кип. 86,5° (1,5 *мм*)] и частично полимеризуется.

После перекристаллизации из 86%-ной уксусной кислоты осадка, выделенного из реакционной смеси при разбавлении ее водой, получено 4,5 *г* кристаллов в виде бесцветных, блестящих призм, плавящихся при 250—251° (с разложением).

Найдено %: C 22,59; 22,65; H 4,68; 4,56; Zn 30,13; 30,18

Присутствие цинка подтверждается также спектральным анализом. В инфракрасном спектре этого соединения обнаружены линии цинка: λ-3302,06 4722.2; 4810,5 Å.

Семикарбазон этого соединения плавился при 195—196° с разложением (из эфира с уксусной кислотой).

Найдено : C 23,38; 23,38; H 4,31; 4,18; N 15,53; 15,30; Zn 24,51; 24,64

Полученный кристаллический продукт не содержит хлора, хорошо растворим в воде, метаноле, с трудом — в этаноле; не растворим в эфире, бензоле, диоксане, гексане и ацетоне. При пропускании сероводорода через водный или уксуснокислый раствор продукта выпадает белый осадок сернистого цинка.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие кетодиокиси (II) с уксусной кислотой, спиртами и вторичными аминами. Описан ряд новых гетероциклических кетонов фуранового ряда, при действии на которые фениллития получены соответствующие фениловые спирты.

2. При каталитическом гидрировании кетодиокиси (II) в присутствии никеля Ренея образуются тетрагидрофуранон (XI) и окситетрагидрофуранон (X).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Институт химии
Академии наук БССР

Поступило
26. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 621.
2. А. Н. Елизарова и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 223.
3. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 1332.
4. Органические реакции, сб. под редакцией Р. Адамса, 1, М., 1948, стр. 399.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. Г. БУХАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 16. СТЕРЕОХИМИЯ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНДО- И ЭКЗОАДДУКТОВ

Диеновые конденсации циклопентадиена с малеиновым ангидридом и его гомологами при низких температурах идут, как известно, преимущественно с образованием аддуктов эндо-типа по схеме «а», соответствующей правилу «накопления ненасыщенности» [1—6]. Однако при изучении диеновых конденсаций с различными фульвенами было показано, что эта реакция может протекать по обоим возможным пространственным направлениям и соотношение образующихся стереоизомеров зависит от температуры [1, 7, 8]. Подобная зависимость пространственной направленности диеновых реакций от температуры была установлена также при конденсации циклопентадиена с малеиновым ангидридом [9] и подробно изучена нами в случае конденсаций 1-винил Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом [10] и метилакрилатом [11].

С целью дальнейшего исследования стереохимии диенового синтеза в настоящей работе нами изучена конденсация циклопентадиена с цитраконовым ангидридом при температуре 190—195°. Оказалось, что в этих условиях образуется смесь эндо- и экзоангидридов (I) и (II), из которой путем перегонки, омыления и кристаллизации удается выделить с выходом до 30% чистую экзокислоту (III). Последняя с таким же выходом получается и при нагревании до 200° эндоангидрида (I) [2], причем это превращение сопровождается частичной диссоциацией исходного ангидрида на исходные компоненты (II).

Эти данные показывают, что при повышенных температурах конденсация циклопентадиена с цитраконовым ангидридом идет с нарушением принципа «накопления ненасыщенности» и осуществляется по схеме «б», что и приводит к образованию экзоаддукта (II).

Конфигурация стереоизомерных ангидридов (I) и (II) была строго доказана путем изучения лактонизации и взаимных пространственных превращений отвечающих им кислот. В соответствии с экзостроением экзо-цис-1,4-эндометилен-2-метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновая кислота (III) оказалась не способной к лактонизации и при изомеризации отвечающего ей экзодиэфира (IV) метилатом натрия дает транс-кислоту (V) с эндоположением вторичной карбоксильной группы. Транс-кислота (V) была получена также недавно Альдером [6] при конденсации циклопентадиена с хлорангидридом мезаконовой кислоты. При нагревании с 50%-ной серной кислотой транс-кислота (V) легко лактонизуется в транс-γ-лактокислоту (VI) по вторичному эндокарбоксилу, в результате чего соответствующий транс-γ-лактоэфир (VII) оказался не способным к изомеризации метилатом натрия. Инфракрасный спектр γ-лактоэфира (VII) имеет карбонильную полосу поглощения при 5,60 μ, характерную для γ-лактонов [12].

Иначе ведет себя изомерная эндокислота (VIII). Благодаря эндоположению обеих карбоксильных групп, она легко лактонизуется 50%-ной серной кислотой с образованием цис-γ-лактокислоты (IX), дающей цис-γ-лактоэфир (X), оказавшийся неспособным изомеризоваться метилатом натрия. Изомеризация эндодиэфира (XI) легко приводит к новой транс-кислоте (XII), с экзоположением метильной группы и вторичного карбоксила. Эта транс-кислота (XII) может лактонизоваться лишь с участием третичной эндокарбоксильной группы и при этом дает изомерную транс-γ лактокислоту (XIII), образующую с диазометаном γ-лактоэфир (XIV) с т. пл. 76°. Изомерные γ-лактоэфиры (X) и (XIV) имеют карбонильные

полосы поглощения при 5,63 и 5,60 μ, отвечающие наличию γ-лактонного кольца, и отличаются друг от друга лишь различным пространственным положением вторичной карбометоксильной группы, что было доказано изомеризацией γ-лактоэфира (XIV) в γ-лактокислоту (IX).

Полученные данные показывают, что лактонизация эндокислоты (VIII), несмотря на эндоположение обеих карбоксильных групп, идет только по третичному карбоксилу и более устойчивой является γ-лактокислота (IX) с транс-расположением метильной и карбоксильной групп.

Конфигурация всех четырех изомерных 1,4-эндометилен-2-метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот (III), (V), (VIII) и (XII) была подтверждена также путем изучения взаимных превращений отвечающих им предельных кислот и их производных. Оказалось, что предельная эндо-цис-кислота (XVI), легко получающаяся при омылении предельного эндо-цис-ангидрида (XV) или при гидрировании эндо-цис-кислоты (VIII), дает после изомеризации ее эфира (XVII) метилатом натрия предельную транс-кислоту (XVIII) с экзоположением вторичной карбоксильной группы. Эта транс-кислота получается также и при гидрировании непредельной транс-кислоты (XII).

(XV) т. пл. 130° → (H_2O) → (XVI) т. пл. 151° → (CH_2N_2) → (XVII) т. пл. 69° → (XVIII) т. пл. 201°

(VIII) → ($H_2(Pd)$) → (XVI); (XII) → ($H_2(Pd)$) → (XVIII)

Аналогичным образом предельный экзо-цис-ангидрид (XIX), полученный гидрированием экзо-цис-ангидрида (II), после омыления дает предельную экзо-цис-кислоту (XX), образующую с диазометаном экзо-цис-диэфир (XXI). Этот последний при изомеризации метилатом натрия легко превращается в изомерную предельную транс-кислоту (XXII), образующуюся также при гидрировании транс-кислоты (V)

(XIX) т. пл. 126° → (H_2O) → (XX) т. пл. 141° → (CH_2N_2) → (XXI) → (CH_3ONa) → (XXII) т. пл. 192°

(II) → ($H_2(Pd)$) → (XIX); (V) → ($H_2(Pd)$) → (XXII)

Этим путем были получены все четыре изомерные 1,4-эндометилен-2-метилциклогексан-2,3-дикарбоновые кислоты (XVI), (XVIII), (XX), (XXII) и доказано их пространственное строение.

При исследовании конденсации циклопентадиена с метиловым эфиром мезаконовой кислоты оказалось, что эта реакция, в отличие от конденсации с хлорангидридом мезаконовой кислоты [6], дает смесь изомерных транс-кислот (V) и (XII) (в соотношении примерно 1 : 1), разделение которой сильно затруднено из-за их близкой растворимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экзо-цис-1,4-эндометилен-2-метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновая кислота (III)

а) Смесь 16,8 *г* цитраконового ангидрида, 10,4 *г* димера циклопентадиена и 30 *мл* сухого бензола нагревали в стальной ампуле при 190—195° в течение 2 *ч*. При разгонке в вакууме получено 14,3 *г* аддукта с т. кип. 120—135° (6 *мм*), который почти нацело закристаллизовался при охлаждении. Полученный аддукт отжат на фильтровальной воронке от небольшого количества жидкого вещества и омылен кипячением с 70 *мл* 10%-ного раствора едкого натра. Щелочной раствор профильтрован с углем, подкислен соляной кислотой и при этом получено 11 *г* экзокислоты (III) с т. пл. 141—143°. После двукратной кристаллизации из смеси воды с ацетоном (5 : 1) экзокислота (III) имеет постоянную т. пл. 149—150°

Найдено %: C 61,23; 61,17; H 6,35; 6,26
$C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 61,21; H 6,17

б) 7 *г* эндо-цис-ангидрида (I) с т. пл. 138° [5] нагревали в токе азота при 200° в течение 1 *ч*, и продукт реакции перегоняли в вакууме. Получены две фракции: I, т. кип. 100—120° (8 *мм*); 1,1 *г*; II, т. кип. 120—135° (6 *мм*) 3,1 *г*.

Из фракции I после омыления небольшим количеством воды выделено 0,6 *г* цитраконовой кислоты с т. пл. 92—93°, не дающей депрессии с известным образцом. Фракция II после омыления 10%-ным едким натром и кристаллизации дала 1,9 *г* экзокислоты (III) с т. пл. 148—149°, не давшей депрессии с описанным выше образцом.

Экзо-цис-ангидрид (II)

Смесь 1,5 *г* экзо-цис-кислоты (III) и 15 *мл* хлористого ацетила кипятили 1 *ч*; летучие продукты отгоняли в вакууме, и остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. Получено 1,3 *г* экзо-цис-ангидрида (II), который после кристаллизации из смеси петролейного эфира с бензолом имеет постоянную т. пл. 147—148°

Найдено %: C 66,94; 67,07; H 5,76; 5,65
$C_{10}H_{10}O_3$. Вычислено %: C 67,30; H 5,66

Экзо-цис-диэфир (IV)

Суспензия 4,8 *г* экзо-цис-кислоты (III) в эфире обработана избытком эфирного раствора диазометана и после перегонки в вакууме получено 4,6 *г* экзо- цис-диэфира (IV) с т. кип. 108° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,1447; найдено *MR* 55,85; вычислено *MR* 56,06

Найдено %: C 64,32; 64,21; H 7,21; 7,13
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

Транс-1,4-эндометилен-2-(эндо)метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновая кислота (V)

К раствору 17 *г* натрия в 300 *мл* абсолютного метанола прибавляли 6 *г* экзо-цис-диэфира (IV) и смесь кипятили в течение 20 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в минимальном количестве воды и кипятили 2 *ч*. Добавляли воду до растворения выделившегося осадка, фильтровали с углем и подкисляли соляной кислотой. Получено 4 *г* кристаллов с т. пл. 162—165°, из которых путем кристаллизации из 30%-ного

водного ацетона выделено 3,2 *г* чистой транс-кислоты (V) с т. пл. 181—182°. Выход 60%. Полученная Альдером [6] транс-кислота (V) имеет т. пл. 170—171°.

Найдено %: C 61,31; 61,39; H 6,17; 6,26
$C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 61,21; H 6,17

При обработке диазометаном транс-кислота (V) дает диэфир с т. кип. 114—115° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,1460; найдено *MR* 55,90; вычислено *MR* 56,06

Найдено %: C 64,23; 64,13; H 7,19; 7,37
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

Эндо-цис-диэфир (XI)

Суспензию 8 *г* эндо-цис-кислоты (VII) [6] в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана и после перегонки получено 8,5 *г* эндо-цис-диэфира (XI) с т. кип. 112° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,1504; найдено *MR* 55,90; вычислено *MR* 56,06

Найдено %: C 64,42; 64,38; H 7,14; 6,91
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

Транс-1,4-эндометилен-2-(экзо)метил-Δ^5циклогексен-2,3-дикарбоновая кислота (XII)

К раствору 13 *г* натрия в 600 *мл* абсолютного метанола прибавляли 10 *г* эндо-цис-диэфира (XI), и смесь кипятили 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, прибавляли 70 *мл* воды, кипятили еще 2 *ч* и раствор упаривали до малого объема в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок солей отфильтровывали, растворяли в воде, фильтровали и подкисляли соляной кислотой. Получено 7 *г* транс-кислоты (XII) с т. пл. 179—180°, которая не повышает температуры плавления при кристаллизации из водного ацетона и дает депрессию с изомерной транс-кислотой (V) (смешанная проба плавится при 163—165°). Полученная Альдером транс-кислота (XII) плавится при 185°.

При обработке диазометаном транс-кислота (XII) дает диэфир с т. кип. 104° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,1469; найдено *MR* 56,07; вычислено *MR* 56,06

Найдено %: C 64,09; 63,99; H 7,29; 7,34
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 6,19

Транс-γ-лактокислота (VI)

Смесь 2 *г* транс-кислоты (V) и 20 *мл* 50%-ной серной кислоты нагревали при 60° и интенсивном размешивании в течение 2 *ч*. Раствор разбавлен равным объемом воды и при охлаждении выделилось 1,5 *г* транс-γ-лактокислоты (VI), которая после кристаллизации из воды с небольшим количеством ацетона имеет постоянную т. пл. 144—145°.

Найдено %: C 61,22; 61,31; H 6,14; 6,17
$C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 61,21; H 6,17;

По титрованию щелочью транс-γ-лактокислота (VI) содержит одну свободную карбоксильную группу.

Транс-γ-лактоэфир (VII)

Из 1,3 *г* транс-γ-лактокислоты (VI) при обработке диазометаном получено 1,3 *г* транс-γ-лактоэфира (VII), который после кристаллизации из

смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) плавится при 89—90°

Найдено %: C 62,56; 62,74; H 6,62; 6,73
$C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 62,85; H 6,72

При кипячении транс-γ-лактоэфира (VII) с 10%-ным метилатом натрия количественно выделяется исходная транс-γ-лактокислота (VI).

Цис-γ-лактокислота (IX)

Смесь 5 *г* эндо-цис-кислоты (VIII) [5] и 50 *мл* 50%-ной серной кислоты перемешивали при 60° в течение 2 *ч*, раствор разбавляли равным объемом воды и охлаждали. Получено 3,5 *г* цис-γ-лактокислоты (IX) с т. пл. 233—235°, которая после кристаллизации из 40%-ного водного ацетона плавится при 240° и по титрованию содержит одну свободную карбоксильную группу

Найдено %: C 61,25; 61,41; H 6,18; 6,17
$C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 61,21; H 6,17

При обработке диазометаном с количественным выходом получается цис-γ-лактоэфир (X), который после кристаллизации из эфира имеет т. пл. 84—85°

Найдено %: C 62,95; 62,72; H 6,76; 6,69
$C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 62,85; H 6,72

При попытке изомеризации цис-γ-лактоэфира (X) путем кипячения с метилатом натрия выделена с выходом ~50% только исходная цис-γ-лактокислота (IX). Других индивидуальных продуктов реакции получено не было.

Транс-γ-лактокислота (XIII)

Смесь 2,5 *г* транс-кислоты (XII) и 25 *мл* 50%-ной серной кислоты перемешивали при 60° в течение 1,5 *ч*, а затем при 100° еще 30 *мин*. К раствору прибавлен равный объем воды и при охлаждении постепенно выделилось 1,75 *г* кристаллов с т. пл. 177—179°. После кристаллизации из воды с небольшим количеством ацетона получено 1,5 *г* транс-γ-лактокислоты (XIII) с т. пл. 182—183°, которая дает депрессию с исходной транс-кислотой (XII) и по титрованию содержит одну свободную карбоксильную группу

Найдено %: C 61,28; 61,19; H 6,27; 6,21
$C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 61,21; H 6,17

Транс-γ-лактоэфир (XIV)

Суспензия 1,8 *г* транс-γ-лактокислоты (XIII) в эфире обработана избытком эфирного раствора диазометана, эфир отогнан до малого объема и при этом получено 1,7 *г* транс-γ-лактоэфира (XIV), который после кристаллизации из эфира плавится при 75—76°.

Найдено %: C 63,03; 62,79; H 6,75; 6,60
$C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 62,85; H 6,72

Изомеризация транс-γ-лактоэфира (XIV)

В раствор 3,5 *г* натрия в 90 *мл* абсолютного метанола прибавляли 1,4 *г* транс-γ-лактоэфира (XIV) и смесь кипятили 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 20 *мл* воды, кипятили 2 *ч*, фильтровали и упаривали до малого объема. Осадок солей отфильтровывали, растворяли в воде и подкисляли соляной кислотой. Получено 0,9 *г* кри-

сталлов с т. пл. 224—227°, которые после кристаллизации из 50%-ного ацетона имеют т. пл. 238—240° и не дают депрессии с описанной выше цис-γ-лактокислотой (IX).

Эндо-цис-1,4-эндометилен-2-метилциклогексан-2,3-дикарбоновая кислота (XVI)

а) 4 *г* эндо-цис-ангидрида (I) [2] в растворе 60 *мл* абсолютного бензола гидрировали с Pd-катализатором. Поглотилось 500 *мл* водорода (1 *мол*). Катализатор отфильтрован, бензол отогнан в вакууме и таким образом получено 3,8 *г* предельного эндо-цис-ангидрида (XV) с т. пл. 127—128°, что соответствует литературным данным [6]. При омылении этого ангидрида 10%-ным раствором едкого натра количественно получается предельная эндо-цис-кислота (XVI), которая после высушивания в вакуум-эксикаторе плавится при 151—152°, что соответствует литературным данным [6].

б) 2 *г* эндо-цис-кислоты (VIII) [6] в растворе 50 *мл* абсолютного метанола гидрировали с Pd-катализатором Поглотился 1 *мол* водорода. Метанол отогнан и из остатка после кристаллизации из водного ацетона получено 1,5 *г* предельной эндо-цис-кислоты (XVI) с т. пл. 150—151°, не давшей депрессии с предыдущим образцом.

Предельный эндо-цис-диэфир (XVII)

Суспензия 3,5 *г* эндо-цис-кислоты (XVI) в эфире обработана эфирным раствором диазометана, эфир отогнан и остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. Получено 3,2 *г* предельного эндо-цис-диэфира (XVII), который после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 68—69°. Полученный Альдером [6] эндо-цис-диэфир (XVII) плавится при 63—64°

Найдено %: C 63,92; 64,07; H 8,21; 8,14
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,70; H 8,02

Транс-1,4-эндометилен-2-(экзо)метилциклогексан-2,3-карбоновая кислота (XVIII)

а) К раствору 6 *г* натрия в 150 *мл* абсолютного метанола прибавляли 2,5 *г* предельного эндо-цис-диэфира (XVII) и смесь кипятили 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, прибавляли 40 *мл* воды, кипятили еще 2 *ч*, фильтровали с углем, упаривали до небольшого объема и подкисляли соляной кислотой. Получено 1,95 *г* предельной транс-кислоты (XVIII) с т пл. 197—199°, которая после кристаллизации из водного ацетона (1 : 1) плавится при 201—202°, что соответствует литературным данным [6].

б) 0,4 *г* транс-кислоты (XII) в растворе 25 *мл* метанола гидрировали с Pd-катализатором. Поглотилось 40 *мл* водорода (1 *мол*). После отгонки метанола и кристаллизации остатка из водного ацетона получено 0,3 *г* предельной транс-кислоты (XVIII) с т. пл. 199—201°, не давшей депрессии с предыдущим образцом.

При обработке диазометаном предельной транс-кислоты (XVIII) получается отвечающий ей диэфир с т. кип. 111° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4747; d_4^{20} 1,1302; найдено *MR* 56,33; вычислено *MR* 56,53

Найдено %: C 63,81; 63,73; H 7,91; 7,87
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,70; H 8,02

Предельный экзо-цис-ангидрид (XIX)

Раствор 5 *г* экзоангидрида (II) в 100 *мл* сухого бензола гидрировали над Pd-катализатором. Поглотился 1 *мол* водорода (600 *мл*). Бензол отогнан, а кристаллический остаток перекристаллизован из петролейного эфира. Получено 4,2 *г* чистого предельного экзо-цис-ангидрида (XIX) с постоянной т. пл. 125—126°

Найдено %: C 66,91; 66,71; H 6,74; 6,75
$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,65; H 6,71

Омыление предельного экзо-цис-ангидрида (XIX) кипячением с водой дает полученную ранее [6] предельную экзо-цис-кислоту (XX), которая после кристаллизации из эфира плавится при 140—141°.

Предельный экзо-цис-диэфир (XXI)

Из 2,7 *г* предельной экзо-цис-кислоты (XX) после обработки диазометаном и перегонки получено 2,4 *г* экзо-цис-диэфира (XXI) с т. кип. 119° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,1324; найдено *MR* 56,75; вычислено *MR* 56,53.

Найдено %: C 63,94; 64,04; H 8,05; 7,93
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,70; H 8,02

Транс-1,4-эндометилен-2-(эндо)метилциклогексан-2,3-дикарбоновая кислота (XXII)

а) К раствору 6 *г* натрия в 150 *мл* абсолютного метанола прибавляли 2,3 *г* предельного экзо-цис-диэфира (XXI), и смесь кипятили в течение 15 *ч*. Метанол отгоняли, остаток растворяли в минимальном количестве воды, кипятили еще 2 *ч* и подкисляли соляной кислотой. Получено 1,3 *г* предельной транс-кислоты (XXII) с т. пл. 185—187°, которая после кристаллизации из водного ацетона (3 : 2) плавится при 191—192°. что отвечает литературным данным [6]. При обработке диазометаном предельная транс-кислота (XXII) дает диэфир с т. кип. 116° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4775; d_4^{20} 1,1343; найдено *MR* 56,40; вычислено *MR* 56,53

Найдено %: C 63,53; 63,69; H 8,08; 8,11
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,70; H 8,02

б) 0,2 *г* транс-кислоты (V) в растворе 5 *мл* метанола гидрировали над Pd-катализатором, растворитель отгоняли и остаток после кристаллизации из 40%-ного водного ацетона дает 0,15 *г* предельной транс-кислоты (XXII) с т. пл. 191—192°, не дающей депрессии с предыдущим образцом.

Конденсация циклопентадиена с метиловым эфиром мезаконовой кислоты

Смесь 8 *г* мезаконового эфира, 16,5 *г* димера циклопентадиена (пятикратный избыток) и 35 *мл* сухого бензола нагревали в стальной ампуле 5 *ч* при 190—200°. После отгонки бензола и избытка димера циклопентадиена остаток перегнан в вакууме и при этом получено 10,2 *г* аддукта с т. кип. 103—105° (4 *мм*), содержащего примесь изомерных тримеров циклопентадиена. Продукт омылен кипячением с 60 *мл* 30%-ного раствора едкого кали, нерастворившаяся часть экстрагирована эфиром и щелочной раствор подкислен соляной кислотой. Получено 3,5 *г* смеси (1 : 1) изомерных транс-кислот (V) и (XII) с т. пл. 163—166°. Заведомая смесь равных количеств транс-кислот (V) и (XII) плавится при 164—166°. Путем трехкратной кристаллизации из 30%-ного водного ацетона удалось выделить только 0,1 *г* чистой транс-кислоты (V) с т. пл. 181—182°.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что конденсация циклопентадиена с цитраконовым ангидридом при температуре 190—195° идет в обоих возможных пространственных направлениях и приводит к образованию смеси стереоизомерных эндоангидрида (I) и экзоангидрида (II), из которой после омыления удается выделить с выходом до 30% экзокислоту (III)

2. Изучена стереохимия лактонизации изомерных 1,4-эндометилен-2-метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот, и таким путем доказаны строение и конфигурация образующихся γ-лактокислот.

3. Получены все предусмотренные теорией пространственные изомеры 1,4-эндометилен-2-метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновой кислоты (III), (V), (VIII) и (XII), а также отвечающие им изомерные предельные кислоты (XVI), (XVIII), (XX) и (XXII), конфигурация которых установлена их взаимными стереоспецифическими превращениями.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Aldre, G. Stein, Ang. Chem. 50, 510 (1937).
2. O. Diels, K. Alder, Ann. 460, 117 (1928).
3. K. Alder, F. Brochhagen, Ber. 87, 167 (1954).
4. L. Miller, C. Stieker, J. Am. Chem. Soc. 76, 698 (1954).
5. S. Beckmann, R. Schaber, Ann. 585, 154 (1954).
6. K. Alder, F. Brochhagen, Ch. Kaiser, W. Roth, Ann. 593, 1 (1955).
7. K. Alder, R. Rühmann, Ann. 566, 1 (1950); C. Craig, J. Shipman, J. Kiehl, F. Widmer, R. Fowler, A. Hawthorme, J. Am. Chem. Soc. 76, 4573 (1954).
8. R. Woodward, H. Baer, J. Am. Chem. Soc. 66, 645 (1944).
9. D. Craig, J. Am. Chem. Soc. 73, 4889 (1951); H. Kwart, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 75, 3356 (1953).
10. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, ДАН 102, 751 (1955).
11. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 559.
12. R. Rasmussen, R. Brattain, J. Am. Chem. Soc. 71, 1073 (1949); J. Berson, J. Am. Chem. Soc. 76, 4975 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

И. Н. НАЗАРОВ и А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

О НАПРАВЛЕННОСТИ РЕАКЦИИ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ

Ранее мы сообщили об исследовании направленности реакции хлорметилирования толуола [1]. Настоящая работа посвящена рассмотрению вопроса о направленности хлорметилирования вообще на различных соединениях ароматического ряда.

Хотя реакция хлорметилирования и была отнесена к реакциям типа электрофильного замещения [2, 3], однако до настоящего времени не известны многие закономерности хлорметилирования, свойственные электрофильному замещению. Не известен механизм реакции, один из важнейших критериев принадлежности к тому или иному типу реакций. Делаются предположения о различных механизмах хлорметилирования в зависимости от условий проведения реакции [2]. Одним из моментов, характеризующих тип электрофильного замещения, является картина соотношений образующихся при реакции изомеров, а именно, увеличение процента образования мета-изомера с ростом электроотрицательности заместителя, а также определенные закономерности в соотношениях образующихся орто- и пара-изомеров.

Долгое время существовало мнение об образовании при хлорметилировании монозамещенных ароматических соединений исключительно пара-производных [4]. Позднее было установлено, что при хлорметилировании толуола [1] и хлористого бензила [5] образуется смесь изомеров. До настоящего времени при хлорметилировании галоидбензолов предполагается образование лишь пара-изомеров [6]. Отсутствие попыток исследования направленности реакции хлорметилирования, очевидно, объясняется трудностями, с которыми приходится встречаться в ряде случаев, как при проведении самого хлорметилирования, так и, особенно, при определении состава получающейся смеси изомеров. Известный метод определения соотношения изомеров путем термического анализа неприемлем для случая жидких веществ, спектроскопическое определение требует не всегда доступных чистых эталонных образцов.

Кроме описанного ранее хлорметилирования толуола и исследования соотношения получающихся изомеров нами проводилось хлорметилирование эфира фенилуксусной кислоты, хлористого бензила и дихлорметилирование бензола. Было установлено, что продукты реакции содержат все три изомера. Попытка хлорметилировать бензойную кислоту или ее метиловый эфир привела к ничтожному выходу ($\sim$ 10%) мета-производного. Установление соотношения изомеров для этих случаев проводилось путем ранее разработанного метода окисления смеси хлорметильных производных разбавленной азотной кислотой при 200° [7] и дальнейшего разделения полученных фталевых кислот [8]. Полученные результаты показывают, что как и для других случаев электрофильного замещения с ростом электроотрицательности заместителя увеличивается количество образующегося метахлорметильного производного (табл. 1).

При сравнении результатов хлорметилирования толуола, этилбензола, кумола и трет. бутилбензола показана строгая закономерность в соотношениях образующихся орто-и пара-изомеров. При переходе в этом ряду

от толуола к трет. бутилбензолу количество ортохлорметильного производного сильно уменьшается. Это явление, наблюдаемое на известных примерах электрофильного замещения, бесспорно связано с ростом пространственных затруднений в орто-положении при переходе от толуола к трет. бутилбензолу [3, 9].

Хлорметилирование перечисленных углеводородов проводилось как в присутствии безводного хлористого цинка в неполярных растворителях (в избытке углеводорода, в четыреххлористом углероде), так и в среде концентрированной соляной кислоты без хлористого цинка. При этом соотношение образующихся изомеров оставалось одним и тем же. Установление соотношения получающихся изомеров хлорметильных производных производилось двумя методами. Первый метод заключался в сравнении количеств терефталевой кислоты, образующейся при окислении хлорметильных производных хромовым ангидридом в уксусной кислоте. При этом результаты окисления смеси хлорметильных производных этилбензола и кумола сравнивались с результатами окисления смеси, полученной при хлорметилировании толуола, состав которой был строго установлен ранее [1]. Полученные по этому методу данные о соотношении изомеров, получающихся при хлорметилировании толуола, этилбензола и кумола, представлены в табл. 2. Этот путь, однако, оказался не пригодным для определения соотношения изомеров, образующихся при хлорметилировании трет. бутилбензола, так как окисление хромовым ангидридом в этом случае приводит к пара-трет. бутилбензойной кислоте, а не к терефталевой кислоте, образующейся при окислении хлорметильных производных других углеводородов. Вторым методом установления соотношения изомеров в продуктах хлорметилирования был метод окисления разбавленной азотной кислотой при 200° с дальнейшим количественным разделением образующихся фталевых кислот. Такое определение указывает на образование из этилбензола 77% пара-изомера 23% орто-изомера, из кумола 87% пара-изомера и 13% орто-изомера, из трет. бутилбензола 100% пара-изомера.

Таблица 1

Хлорметилируемое вещество	Состав хлорметильных производных, в %		
	пара-изомер	орто-изомер	мета-изомер
$C_6H_5CH_3$	48,3	51,7	0
$C_6H_5CH_2COOC_2H_5$	60,4	27,0	12,6
$C_6H_5CH_2Cl$	69	16	15

Таблица 2

Хлорметилируемое вещество	Состав хлорметильных производных в %	
	пара-изомер	орто-изомер
$C_6H_5CH_3$	48,3	51,7
$C_6H_5CH_2CH_3$	70	30
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	85	15
$C_6H_5C(CH_3)_3$	100	0

Особый интерес представляло выяснить картину изменения соотношений изомеров при хлорметилировании галоидбензолов. На примере нитрования [10] было установлено постепенное возрастание количества образующегося орто-изомера при переходе от фторбензола к иодбензолу. Вопреки существующему мнению о трудности хлорметилирования галоидбензолов нами был разработан метод хлорметилирования последних с хорошим выходом (75—80%) и установлено, что во всех случаях реакция ведет к образованию смесей орто-и парахлорметильных производных, соотношения которых изменяются следующим образом (табл. 3).

Соотношение образующихся изомеров определялось путем сравнения результатов окисления хромовым ангидридом смеси изомеров с результатом окисления чистого пара-изомера в строго одинаковых условиях. При таком окислении орто-производные бензольного ряда полностью окисляются с расщеплением бензольного ядра. Каждый продукт хлорметилирования окислялся дважды, причем количества образующейся галоидбен-

зойной кислоты совпадали. Для проверки надежности такого определения из смеси хлорметильных производных путем вымораживания выделялось определенное количество кристаллического пара-изомера, после чего окислением хромовым ангидридом устанавливалось соотношение изомеров в оставшейся смеси и, исходя из полученных результатов, рассчитывалось соотношение изомеров в исходной смеси. Такое контрольное определение состава смесей дало следующие результаты. Продукты хлорметилирования фторбензола содержат 89,6% пара-изомера, хлорбензола—62,6% пара-изомера, бромбензола — 58% пара-изомера и иодбензола —53,0% пара-изомера.

Таблица 3

Хлорметилируемое вещество	Состав хлорметильных производных в %	
	пара-изомер	орто-изомер
C_6H_5F	89	11
C_6H_5Cl	63,7	36,3
C_6H_5Br	56,9	43,1
C_6H_5I	52,4	47,6

Прямое определение орто-изомеров производилось окислением смеси хлорметильных производных разбавленной азотной кислотой при 200° и выделением из смеси получающихся галоидбензойных кислот орто- и параизомеров. Трудности, связанные с разделением орто- и пара-галоидбензойных кислот, не дают возможности этим путем количественно оценивать состав смесей. Однако во всех случаях окисления хлорметильных производных галоидбензолов были выделены соответствующие чистые орто- и пара-галоидбензойные кислоты.

Таким образом, полученные результаты по соотношению образующихся при хлорметилировании галоидбензолов орто-и пара-изомеров находятся в согласии с подобными данными по нитрованию галоидбензолов и описанному недавно хлорированию галоидбензолов хлорным железом [11].

Теперь уже можно говорить определенно о закономерности, имеющей место в изменении соотношений орто- и пара-изомеров в случае замещения в ряду галоидбензолов, выражающейся в постепенном уменьшении количества пара-изомера и нарастании количества орто-изомера при переходе от фторбензола к иодбензолу. Это явление в случае нитрования было объяснено изменением деактивации орто-положения, происходящей в порядке изменения электроотрицательности галоида-заместителя $F > Cl > Br > J$ [10]. Такое заключение находится в соответствии с изменением дипольных моментов галоидбензолов, указывающих, что интенсивность оттягивания электронов от ароматического кольца изменяется в следующем порядке: $F > Cl > Br > J$.

Однако трудно согласиться в этом случае с концепцией «преодоления» пространственных препятствий полярными факторами, подобно тому, как странно было бы слышать о существенных пространственных затруднениях при нитровании толуола в орто-положение. Известно, что в этом случае орто-производное образуется в количестве больше 50% общего выхода нитротолуолов. Известно также, что метил более объемистый заместитель, чем фтор, хлор, и близок по объему к брому и иоду [12]. Очевидно, что размеры галоида-заместителя, даже в случае иодбензола, еще не могут существенно затруднять орто-замещение по отношению к небольшим атакующим агентам, таким как катион $\overset{+}{N}O_2$. Естественно ожидать, что стерические препятствия могут оказаться определяющими направление реакции лишь при определенном соотношении размеров заместителя и атакующего агента; до этого предельного соотношения превалирующими могут оказаться полярные факторы, особенно для заместителей с ярко выраженным воздействием на ядро.

Результаты нашего исследования направленности реакции хлорметилирования интересно сравнить с аналогичными данными по нитрованию, этой ведущей реакцией в изучении закономерностей электрофильного замещения (табл. 4).

Из этого сопоставления следует, что в соотношениях образующихся изомеров хлорметилирование целиком повторяет закономерности нитрования. Ранее было установлено [2], что изменение скорости реакции хлорметилирования в зависимости от присутствующего в ароматическом кольце

Таблица 4

Исходное вещество	Хлорметилирование (состав смеси в %)			Нитрование (состав смеси в %)		
	пара-изомер	орто-изомер	мета-изомер	пара-изомер	орто-изомер	мета-изомер
$C_6H_5CH_3$	48,3	51,7	—	38	58	4
$C_6H_5CH_2COOC_2H_5$	60,4	27,0	12,6	47,4	42	10,6
$C_6H_5CH_2Cl$	69	16	15	52,5	32	15,5
$C_6H_5CH_3$	48,3	51,7	—	38	58	4
$C_6H_5CH_2CH_3$	70	30	—	45	54	—
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	85	15	—	62	30	7,7
$C_6H_5C(CH_3)_3$	100	0	—	72,7	15,8	11,5
C_6H_5F	89	11	—	87	12	—
C_6H_5Cl	63,7	36,3	—	69	31	—
C_6H_5Br	56,9	43,1	—	59	41	—
C_6H_5I	52,4	47,6	—	59	41	—

заместителя подчиняется той же закономерности, что и другие реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре. Общность в этих важных закономерностях дает право с уверенностью отнести реакцию хлорметилирования к типу электрофильного замещения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорметилирование этилового эфира фенилуксусной кислоты

В смесь 100 *мл* четыреххлористого углерода, 6 *г* параформа и 6 *г* безводного хлористого цинка при энергичном перемешивании пропускался хлористый водород в течение 30 *мин*. Затем было добавлено 32,8 *г* этилового эфира фенилуксусной кислоты, 2 *г* хлористого цинка и реакционная масса перемешивалась 7 *ч* при 50°. Продукт промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над хлористым кальцием. В результате разгонки выделено 5,6 *г* непрореагировавшего эфира фенилуксусной кислоты и 11 *г* (31%) смеси хлорметильных производных эфира фенилуксусной кислоты с т. кип. 148—151° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,1623; найдено *MR* 55,96; вычислено *MR* 55,82

Найдено %: C 61,97; 61,79; H 6,17; 6,08
$C_{11}H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: C 62,11; H 6,11

Низкий выход хлорметильных производных объясняется частичным расщеплением взятого эфира с образованием фенилуксусной кислоты.

Хлорметилирование бензола

В смесь 200 *мл* четыреххлористого углерода, 30 *г* параформа и 20 *г* хлористого цинка при сильном перемешивании пропускался хлористый водород в течение 1 *ч*, после чего было прибавлено по каплям 39 *г* бензола. В середине и конце прибавления бензола были внесены еще две порции по 10 *г* хлористого цинка. Реакционная масса перемешивалась 13 *ч* при

50°, продукт реакции промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над хлористым кальцием. После отгонки растворителя перегналось 12 *г* хлористого бензила с т. кип. 60—61° (10 *мм*). Остаток при охлаждении закристаллизовался и из него было выделено фильтрованием 20,5 *г* *p*-ксилилендихлорида, который после промывки спиртом и сушки в эксикаторе плавился при 99—100,5°, что соответствует литературным данным [4]. При разгонке в вакууме маслянистого остатка после выделения кристаллического *p*-ксилилендихлорида было получено 9,5 *г* смеси *o*, *m*- и *p*-ксилилендихлоридов с т. кип. 118,5—120° (9 *мм*)

Найдено %: Cl 40,52; 40,56
$C_8H_8Cl_2$. Вычислено %: Cl 40,52

Окисление *p*-ксилилендихлорида хромовым ангидридом

5,1 *г* *p*-ксилилендихлорида (т. пл. 99—100,5°), 30 *г* хромового ангидрида, 90 *мл* воды, 90 *мл* уксусной кислоты и 30 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась в течение полутора часов. После охлаждения, фильтрования и сушки выделено 4,76 *г* терефталевой кислоты (выход 98,3%). 1 *г* этой кислоты, 15 *мл* метанола и 1,5 *мл* концентрированной серной кислоты кипятились с обратным холодильником в течение 13 *ч* и после обычной обработки при этом было получено 1,02 *г* (91%) диметилового эфира терефталевой кислоты с т. пл. 141—142° (из метанола), не давшего депрессии с известным образцом.

Омыление *p*-ксилилендихлорида

Смесь 17,5 *г* *p*-ксилилендихлорида (т. пл. 99—100,5°), 100 *мл* воды и 15 *г* мела энергично перемешивалась при кипении в течение 24 *ч*. В результате обычной обработки получено 10,8 *г* (78,3%) *p*-ксилилендиола с т. пл. 111—112° (из воды) [13].

Хлорметилирование хлористого бензила

Хлорметилирование хлористого бензила проводилось, как описано выше, в случае бензола, с той разницей, что хлористый бензил сразу прибавлялся в реакционную смесь до начала пропускания хлористого водорода. Из 63,3 *г* хлористого бензила, 15 *г* параформа и 20 *г* безводного хлористого цинка было получено 20 *г* кристаллического *p*-ксилилендихлорида с т. пл. 99—100° и 9,7 *г* жидкой смеси *o*-, *m* и *p*-ксилилендихлоридов с т. кип. 111—114° (6 *мм*).

Окисление смесей хлорметильных производных разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 60 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 3,81 *г* описанной выше смеси хлорметильных производных этилового эфира фенилуксусной кислоты. Автоклав был наполнен азотом под давлением 30 *атм*, и реакционная масса перемешивалась при 200° в течение полутора часов. По окончании окисления из охлажденной реакционной массы было отфильтровано 1,97 *г* смеси терефталевой и изофталевой кислот. Из маточного раствора путем упаривания до малого

объема и перекристаллизации выделившихся кристаллов из 5%-ной соляной кислоты получено 0,73 *г* фталевой кислоты. Общий выход кислот 90%. Описанная выше смесь терефталевой и изофталевой кислот (1,97 *г*) разделялась через их бариевые соли, которые получались действием на кислоты окиси бария. Полученная смесь бариевых солей нагревалась с небольшим количеством воды и оставлялась на ночь. Нерастворившийся терефталат бария отфильтровывался и после подкисления дал 1,6 *г* терефталевой кислоты, диметиловый эфир которой плавился при 141—142° и не дал депрессии с заведомым образцом. Подкислением маточного раствора, оставшегося после отделения терефталата бария, выделено 0,36 *г* изофталевой кислоты, из которой действием эфирного раствора диазометана получено 0,36 *г* диметилового эфира изофталевой кислоты с т. пл. 62—63° (из гептана), не давшего депрессии с известным образцом. Из 0,73 *г* фталевой кислоты нагреванием с анилином был получен анилид с т. пл. 209—210° (из метанола), также не давший депрессии со специально приготовленным анилидом фталевой кислоты. Таким образом, из результатов окисления следует, что при хлорметилировании этилового эфира фенилуксусной кислоты образуется 60,4% пара-изомера, 27% орто-изомера и 12,6% мета-изомера.

б) Аналогичным образом проводилось окисление смеси ксилилендихлоридов, полученной при хлорметилировании бензола, В реакцию было взято 3,13 *г* описанной выше жидкой смеси ксилилендихлоридов, оставшейся после выделения кристаллического *p*-ксилилендихлорида, и 60 *мл* 20%-ной азотной кислоты. Получено 1,51 *г* не растворимой на холоду смеси терефталевой и изофталевой кислот и 1,49 *г* фталевой кислоты, выделенной упариванием маточного раствора. Выход кислот количественный. Смесь кислот (1,51 *г*) при нагревании с водой почти целиком растворилась. Нерастворившаяся терефталевая кислота в количестве всего 0,1 *г* при обработке эфирным раствором диазометана дала диметиловый эфир терефталевой кислоты с т. пл. 140—141°. Фталевая кислота идентифицировалась через ее анилид (т. пл. 209—210°), а изофталевая через диметиловый эфир (т. пл. 62—63°). Исходя из количеств полученных при окислении кислот, а также выделенного ранее *p*-ксилилендихлорида (20 *г*) рассчитывалось соотношение изомерных ксилилендихлоридов, получающихся при хлорметилировании бензола: 69% пара-изомера, 16% орто-изомера и 15% мета-изомера.

Хлорметилирование этилбензола, кумола и трет.бутилбензола в присутствии хлористого цинка

а) В смесь 150 *мл* четыреххлористого углерода, 17 *г* параформа и 10 *г* безводного хлористого цинка при комнатной температуре и интенсивном перемешивании пропускался хлористый водород в течение 45 *мин*. При этом температура реакционной смеси повышается до 40—50°. Затем при 50° по каплям было прибавлено 53 *г* этилбензола. По окончании прибавления этилбензола реакционная масса перемешивалась еще 20 *мин*, после чего промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. После отгонки растворителя и непрореагировавшего этилбензола (7,4 *г*) остаток разогнан в вакууме. Получено 34,4 *г* (44,5 %) смеси этилбензилхлоридов с т. кип. 95—101° (12 *мм*) [14] и 12 *г* соответствующего диарилметанового производного с т. кип. 150° (12 *мм*).

б) Аналогичным образом путем прибавления за 1 *ч* 45 *мин* 60 *г* кумола в смесь 150 *мл* четыреххлористого углерода, 20 *г* параформа и 10 *г* хлористого цинка, предварительно насыщенную хлористым водородом, получено 37,7 *г* (45%) смеси изопропилбензилхлоридов с т. кип. 100—110° (15 *мм*) [14]. Остаток диарилметанового производного составлял ~ 10 *г*.

в) Аналогично, путем прибавления за 3 *ч* 34 *г* трет.бутилбензола в смесь 75 *мл* четыреххлористого углерода, 10 *г* параформа и 5 *г* хлористого цинка, предварительно насыщенную хлористым водородом, получено 5,3 *г* (58 %) *p*-трет. бутилбензилхлорида с т. кип. 101—105° (7 *мм*). Из реакции вернулось 27,3 *г* исходного трет. бутилбензола. Остаток от перегонки 0,9 *г*.

Хлорметилирование этилбензола, кумола и трет.бутилбензола в среде концентрированной соляной кислоты без хлористого цинка

а) В смесь 90 *мл* концентрированной соляной кислоты, 30 *г* параформа и 80 *г* этилбензола при быстром перемешивании пропускался хлористый водород в течение 5 *ч*. После окончания пропускания хлористого водорода реакционная масса перемешивалась еще 20 *ч* при температуре 50—55°. Затем органический слой промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над хлористым кальцием. После отгонки непрореагировавшего этилбензола (32 *г*) перегонкой в вакууме выделено 42 *г* смеси этилбензилхлоридов с т. кип. 88—92° (10 *мм*) Выход 60% на вошедший в реакцию этилбензол. Остаток от перегонки 2,9 *г*.

б) В аналогичных условиях из 85 *г* кумола при пропускании хлористого водорода в течение 18 *ч* и перемешивании при 50—55° еще в течение 27 *ч* получено 36 *г* смеси изопропилбензилхлоридов с т. кип. 98—102° (11 *мм*). Выход 50% на вошедший в реакцию кумол. Из реакции вернулось 35,3 *г* исходного кумола. Остаток от перегонки 4 *г*.

в) Из 67 *г* трет. бутилбензола, 20 *г* параформа и 60 *мл* концентрированной соляной кислоты при перемешивании и пропускании хлористого водорода при 55° в течение 26 *ч* получено 9,1 *г* (35%) *p*-трет. бутилбензилхлорида с т. кип. 101—104° (7 *мм*). Из реакции вернулось 47,7 *г* исходного трет. бутилбензола. Остаток от перегонки 2,4 *г*.

Окисление продуктов хлорметилирования этилбензола и кумола хромовым ангидридом

4,5 *г* смеси хлорметильных производных этилбензола, 30 *г* хромового ангидрида, 90 *мл* воды, 90 *мл* уксусной кислоты и 30 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 2,85 *г* терефталевой кислоты. При повторении этого опыта получено 2,95 *г* терефталевой кислоты. Средний выход 60%. Из 1,0 *г* этой кислоты, 15 *мл* метанола и 1,5 *мл* концентрированной серной кислоты при кипячении с обратным холодильником в течение 11 *ч* получено 0,97 *г* (91%) диметилового эфира терефталевой кислоты с т. пл. 141—142°.

Из сопоставления полученных результатов с данными по окислению в строго аналогичных условиях смеси хлорметильных производных толуола следует, что хлорметилирование этилбензола приводит к смеси этилбензилхлоридов, состоящей на 70% из пара-изомера и на 30% из орто-изомера.

При окислении в аналогичных условиях 4,91 *г* смеси хлорметильных производных кумола получено в первом опыте 3,54 *г* и во втором опыте 3,45 *г* терефталевой кислоты, идентифицированной через ее диметиловый эфир. Средний выход 72,4%, что соответствует содержанию в смеси 85% пара-изомера и 15% орто-изомера изопропилбензилхлорида.

Окисление продуктов хлорметилирования этилбензола, кумола и трет.бутилбензола разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 75 *мл* 5%-ной азотной кислоты и 5,15 *г* смеси описанных выше продуктов хлорметилирования этилбензола. Реакционная смесь перемешивалась при 200° в течение 1,5 *ч* при начальном давлении азота 40 *атм*. По окончании окисления из охлажденной реакционной массы было отфильтровано 2,94 *г* терефталевой кислоты, а упариванием маточного раствора и перекристаллизацией из 5%-ной соляной кислоты выделено 0,87 *г* фталевой кислоты. Общий выход кислот 70%. Терефталевая кислота очищалась путем перевода в бариевую соль, при этом растворимого в воде изофталата бария обнаружено не было. Из вновь выделенной терефталевой кислоты действием эфирного раствора диазометана получен диметиловый эфир с т. пл. 141—142°. Из фталевой кислоты получен анилид с т. пл. 209—210°. Количества выделенных кислот соответствуют содержанию в смеси, получающейся при хлорметилировании этилбензола, 77% пара-изомера и 23% орто-изомера этилбензилхлорида.

б) При окислении 5 *г* смеси хлорметильных производных кумола при помощи 75 *мл* 20%-ной азотной кислоты при температуре 200° в течение 1,5 *ч* без первоначального давления азота получено 3,38 *г* терефталевой кислоты и 0,5 *г* фталевой кислоты, выпавшей после длительного стояния упаренного до малого объема маточного раствора. Общий выход кислот 78,8%. Из 1,0 *г* терефталевой кислоты, 15 *мл* метанола и 1,5 *мл* концентрированной серной кислоты при 15-часовом кипячении с обратным холодильником получено 1,03 *г* (91%) диметилового эфира с т. пл. 141—142°. Из фталевой кислоты получен аналид с т. пл. 208—209°. Смешанная проба с известными образцами депрессии не дала. Превращение полученной терефталевой кислоты в бариевую соль показало отсутствие изофталевой кислоты.

в) При окислении 5 *г* смеси хлорметильных производных трет. бутилбензола при помощи 80 *мл* 20%-ной азотной кислоты при температуре 200° в течение 1,5 *ч* без первоначального давления азота получено 3 *г* (66%) терефталевой кислоты, диметиловый эфир которой плавился при 141—142°. При упаривании маточного раствора фталевая кислота обнаружена не была.

Хлорметилирование фторбензола

В смесь 100 *мл* четыреххлористого углерода, 30 *г* параформа и 20 *г* безводного хлористого цинка при интенсивном перемешивании пропускался хлористый водород в течение полутора часов. Затем было добавлено 48 *г* фторбензола (т. кип. 84—85°) и перемешивание продолжалось 5,5 *ч* при 50°. За 1,5 *ч* до окончания перемешивания добавлено еще 5 *г* хлористого цинка. Реакционная смесь оставлялась на ночь, после чего промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. При разгонке получено 56,2 *г* (78%) смеси фторбензилхлоридов с т. кип. 69—74° (17 *мм*), из которой вымораживанием выделяется 20% низкоплавкого кристаллического пара-изомера [6]. Перегонкой остатка (5,5 *г*) выделено 3,35 *г* вещества с т. кип. 125—135° (14 *мм*), представляющего собой, очевидно диарилметановое производное.

Окисление продукта хлорметилирования фторбензола хромовым ангидридом

2 *г* *p*-фторбензилхлорида, 8,0 *г* хромового ангидрида, 30 *мл* воды, 30 *мл* уксусной кислоты и 8 *мл* концентрированной серной кислоты на-

гревались с обратным холодильником в течение 2 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,54 *г* (79,8%) *p*-фторбензойной кислоты с т. пл. 184—185,5°, не давшей депрессии с *p*-фторбензойной кислотой, полученной окислением *p*-фторацетофенона. При повторении этого опыта получено 1,53 *г* *p*-фторбензойной кислоты.

При окислении в строго идентичных условиях 2 *г* смеси продуктов хлорметилирования фторбензола, из которой не выделялся пара-изомер, получено 1,37 *г* (71%) *p*-фторбензойной кислоты с т. пл. 184—185°. При повторении опыта получено 1,36 *г* *p*-фторбензойной кислоты. Из результатов окисления следует, что полученная при хлорметилировании фторбензола смесь фторбензилхлоридов содержит 89% пара-изомера и 11% орто-изомера.

При окислении в тех же условиях 2 *г* описанной выше смеси продуктов хлорметилирования фторбензола, из которой путем вымораживания было удалено 20% пара-изомера, получено 1,35 *г* (70%) *p*-фторбензойной кислоты. При повторении опыта также получено 1,35 *г* *p*-фторбензойной кислоты. Из этих данных следует, что исходная смесь фторбензилхлоридов содержит 89,6% пара-изомера.

Хлорметилирование хлорбензола

В смесь 200 *мл* четыреххлористого углерода, 30 *г* параформа и 50 *г* безводного хлористого цинка при интенсивном перемешивании пропускался хлористый водород в течение 1 *ч* 15 *мин*. Затем при 50° прилито 112 *г* хлорбензола и перемешивание при этой температуре продолжалось 5 *ч*. За 1 *ч* до окончания перемешивания было добавлено еще 10 *г* хлористого цинка. Реакционная смесь оставлялась на ночь, после чего промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. В результате разгонки получено 27,4 *г* не вошедшего в реакцию хлорбензола и 75,5 *г* (62%) продукта хлорметилирования хлорбензола с т. кип. 113—116° (34 *мм*), из которого вымораживанием был выделен в количестве 30% кристаллический *p*-хлорбензилхлорид с т. пл. 27—28° [4]. Остаток от перегонки 8,3 *г*.

Окисление продукта хлорметилирования хлорбензола хромовым ангидридом

2 *г* кристаллического *p*-хлорбензилхлорида с т. пл. 27—28°, 8,6 *г* хромового ангидрида, 30 *мл* воды, 30 *мл* уксусной кислоты и 8,6 *мл* серной кислоты нагревались с обратным холодильником в течение 2 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,68 *г* (87%) *p*-хлорбензойной кислоты с т. пл. 241—243°, не давшей депрессии с известным образцом. При повторении опыта получено 1,67 *г* *p*-хлорбензойной кислоты.

Окисление в строго идентичных условиях 2 *г* смеси продуктов хлорметилирования хлорбензола дало 1,06 *г* (55,4 %) *p*-хлорбензойной кислоты с т. пл. 241—242°. При повторении опыта получено 1,07 *г* *p*-хлорбензойной кислоты. Из результатов окисления следует, что смесь хлорбензилхлоридов содержит 63,7% пара-изомера и 36,3% орто-изомера. При окислении в тех же условиях 2 *г* указанной выше смеси хлорбензилхлоридов, оставшейся после вымораживания кристаллического пара-изомера, получено 0,79 *г* (40,9%) *p*-хлорбензойной кислоты. При повторении опыта также получено 0,79 *г* *p*-хлорбензойной кислоты. Из расчета следует, что исходная смесь хлорбензилхлоридов содержит 62,6% пара-изомера.

Хлорметилирование бромбензола

В смесь 200 *мл* четыреххлористого углерода, 30 *г* параформа и 40 *г* безводного хлористого цинка при интенсивном перемешивании пропускал-

ся хлористый водород в течение 1 *ч*. По окончании пропускания хлористого водорода прибавлено 157 *г* бромбензола и реакционная масса перемешивалась при 50° в течение 5 *ч*. За 1 *ч* до конца перемешивания было добавлено еще 10 *г* хлористого цинка. Реакционная смесь оставлялась на ночь, после чего промывалась водой, раствором бикарбоната натрия снова водой и сушилась над хлористым кальцием. В результате разгонки получено 61,9 *г* не вошедшего в реакцию бромбензола и 95 *г* (76,2%) продукта хлорметилирования бромбензола с т. кип. 83—87° (3 *мм*), из которого вымораживанием выделяется 35% кристаллического *p*-бромбензилхлорида с т. пл. 37—38° (4 *мм*) [4]. Остаток от перегонки 7,5 *г*.

Окисление продукта хлорметилирования бромбензола хромовым ангидридом

2 *г* кристаллического *p*-бромбензилхлорида с т. пл. 37—38°, 11,0 *г* хромового ангидрида, 40 *мл* воды, 40 *мл* уксусной кислоты и 11 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником в течение 2 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,72 *г* (88,2%) *p*-бромбензойной кислоты с т. пл. 251—253°, не давшей депрессии с известным образцом. При повторении опыта получено 1,71 *г* *p*-бромбензойной кислоты.

Окисление в идентичных условиях 2 *г* смеси продуктов хлорметилирования бромбензола дало 0,98 *г* (50,2%) *p*-бромбензойной кислоты с т. пл. 251—253°. При повторении опыта также получено 0,98 *г* *p*-бромбензойной кислоты. Из результатов окисления следует, что смесь бромбензилхлоридов содержит 56,9% пара-изомера и 43,1% орто-изомера. При окислении в тех же условиях 2 *г* смеси бромбензилхлоридов, оставшейся после вымораживания кристаллического пара-изомера, получено 0,62 *г* *p*-бромбензойной кислоты. При повторении опыта получено 0,67 *г* *p*-бромбензойной кислоты. Средний выход 33,3 %. Из расчета следует, что исходная смесь бромбензилхлоридов содержит 58% пара-изомера.

Хлорметилирование иодбензола

В смесь 200 *мл* четыреххлористого углерода, 23 *г* параформа и 30 *г* безводного хлористого цинка при интенсивном перемешивании пропускался хлористый водород в течение 50 *мин*. Затем было прибавлено 152 *г* иодбензола и реакионная масса перемешивалась при 50° в течение 5 *ч*. За 1 *ч* до конца перемешивания добавлено еще 7,5 *г* хлористого цинка. Реакционная смесь оставлялась на ночь, после чего промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. При разгонке выделено 81,8 *г* не вошедшего в реакцию иодбензола и 77 *г* (76%) продукта хлорметилирования иодбензола с т. кип. 113—117 (5 *мм*), из которого вымораживанием выделяется ~ 30% кристаллического *p*-иодбензилхлорида с т. пл. 52—53°, описанного ранее как жидкое вещество [15]. Остаток от перегонки 7,2 *г*.

Окисление продукта хлорметилирования иодбензола хромовым ангидридом

2 *г* кристаллического *p*-иодбензилхлорида с т. пл. 52—53°, 5 *г* хромового ангидрида, 25 *мл* воды, 25 *мл* уксусной кислоты и 5 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником в течение 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,54 *г* *p*-иодбензойной кислоты с т. пл. 270—272°, не давшей депрессии с известным образцом. При повторении опыта получено 1,63 *г* *p*-иодбензойной кислоты. Средний выход 1,6 *г* (81,6%).

Окисление в идентичных условиях 2 *г* смеси иодбензилхлоридов,

получающейся при хлорметилировании иодбензола, дало 0,86 *г* *p*-иодбензойной кислоты с т. пл. 270—272°. При повторении опыта получено 0,82 *г* *p*-иодбензойной кислоты. Средний выход 0,84 *г* (42,8%). Из результатов окисления следует, что смесь иодбензилхлоридов содержит 52,4% пара-изомера и 47,6% орто-изомера. При окислении в тех же условиях 2 *г* смеси иодбензилхлоридов, оставшейся после выделения кристаллического пара-изомера, получено 0,54 *г* *p*-иодбензойной кислоты. При повторении опыта получено 0,56 *г* *p*-иодбензойной кислоты. Средний выход 0,55 *г* (28,0%). Из расчета следует, что смесь иодбензилхлоридов содержит 53% пара-изомера.

Окисление продуктов хлорметилирования галоидобензолов разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 80 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 5 *г* смеси монофторбензилхлоридов. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение полутора часов. После охлаждения из реакционной массы выделено фильтрованием 4,29 *г* *p*-фторбензойной кислоты, которая после перекристаллизации из воды плавилась при 182—183,5° и не дала депрессии с известным образцом. Из маточного раствора путем упаривания до малого объема выделено 0,22 *г* *o*-фторбензойной кислоты, которая после двукратной перекристаллизации из воды плавилась при 118—120°. Общий выход кислот 93,1%.

б) Аналогичным методом из 5,0 *г* смеси хлорбензилхлоридов получено (включая упаривание маточного раствора) 4,11 *г* (84,5%) смеси монохлорбензойных кислот, из которой выделялись через кальциевые соли чистые орто- и пара-изомеры. Полученная смесь кислот растворялась в водном аммиаке и после фильтрования раствор кипятился для удаления избытка аммиака (по запаху). К раствору образовавшихся аммониевых солей прибавлялся раствор чистого хлористого кальция. При этом выделялась более трудно растворимая в воде кальциевая соль *p*-хлорбензойной кислоты, которая после отделения переводилась в кислоту подкислением разбавленной соляной кислотой. Выделенная таким образом *p*-хлорбензойная кислота плавилась при 238—240° и не дала депрессии с известным образцом. Из маточного раствора после упаривания до малого объема, тщательной промывки спиртом выделившейся кальциевой соли и подкисления получена *o*-хлорбензойная кислота с т. пл. 137—138°.

в) В аналогичных условиях при окислении 5 *г* смеси бромбензилхлоридов получено 2,81 *г* (в том числе из маточного раствора 0,27 *г*) смеси монобромбензойных кислот. Общий выход кислот — 57,5%. При двукратной перекристаллизации основной смеси кислот (2,54 *г*) из разбавленной уксусной кислоты выделен 1 *г* *p*-бромбензойной кислоты с т. пл. 248—250°, не давшей депрессии с известным образцом. Из 0,27 *г* кислот, выделенных из маточного раствора путем очистки через серебряную соль и многократной перекристаллизации из воды, выделена *o*-бромбензойная кислота с т. пл. 143—145°.

Окисление таким путем продукта хлорметилирования иодбензола не увенчалось успехом, очевидно из-за имеющего место в этих условиях окисления иода в ароматическом ядре.

ВЫВОДЫ

1. Методом окисления произведен структурный анализ продуктов хлорметилирования этилового эфира фенилуксусной кислоты, хлористого бензила, этилбензола, кумола, трет. бутилбензола и всех четырех моногалоидбензолов. Во всех случаях (кроме трет.бутилбензола) констатировано образование смесей орто- и пара-изомеров и установлены их количественные соотношения, которые в сильной степени зависят от характера заместителя.

2. При хлорметилировании толуола, этилбензола, кумола (изопропилбензола) и трет. бутилбензола последовательно возрастает содержание в смеси пара-изомеров, что объясняется объемным влиянием заместителей (стерический фактор). При хлорметилировании галоидбензолов количество пара-изомеров последовательно уменьшается при переходе от фторбензола к иодбензолу, что определяется ионизирующим влиянием атомов галоида.

3. На основании полученных результатов и имеющихся в литературе данных о скоростях реакции сделан вывод о принадлежности реакции хлорметилирования к типу электрофильного замещения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1487
2. H. H. Szmant, J. Dudek, J. Am. Chem. Soc. 71, 3763 (1949).
3. L. N. Ferguson, Chem. Rev. 50, 47 (1952).
4. H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc., 117, 510 (1920).
5. M. Kulka, Can. J. Research 23 B, 106 (1945).
6. J. Lichtenberger, P. Muller, M. Huguet, Bull., № 10, C 45—46 (1953); Gy. Olàh, A. Pavlàth, I. Kuhn, Acta chim. Acad. Sci. Hung. 7, 85 (1955)
7. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. В. Семеновский, ДАН 99, № 6, 1003 (1954).
8. M. E. Smith, J. Am. Chem. Soc. 43, 1920 (1921).
9. R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 1933, 977, 980; M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc. 1949, 463; R. B. D. de la Mare, J. Chem. Soc. 1949, 2871.
10. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, N-Y., 1953, стр. 260.
11. P. Kovacic, N. O. Brace, J. Am. Chem. Soc. 76, 5491 (1954).
12. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947, стр. 189.
13. E. Grimaux, Ann. 155, 342 (1870).
14. G. Vavon, J. Boll, J. Calin, Bull. [5], 6, 1025.
15. W. Caldwell, E. A. Werner, J. Chem. Soc. 91, 248 (1907).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и П. А. КОНСТАНТИНОВ

О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ АЦИЛИРОВАНИЯ И ФОРМИЛИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-5-ТРЕТ.БУТИЛТИОФЕНА И 2,5-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛТИОФЕНА

В предыдущем сообщении [1], посвященном вопросу получения спиртов алифатического ряда гидрогенолизом производных тиофена, нами были описаны альдегиды, которым по ходу их синтеза можно было приписать строение 2-метил-5-трет.бутил-3-тиофенальдегида (I) и 2,5-ди-трет.бутил-3-тиофенальдегида (II).

(I) (II) (III)

Однако два обстоятельства делали эту исходную точку зрения не вполне обоснованной: 1) нельзя было считать единственно возможным направлением формилирования (в условиях Вестона и Майкаля [2]) то направление, которое ведет к вступлению формильной группы в соседнее β-положение к метильной группе; 2) необходимо было считаться с возможностью изомеризации, обусловленной перемещением трет. бутильной группы. В связи с этим следует отметить, что миграция трет.бутильной группы происходит особенно легко [3] при получении соответствующих кетонов ароматического ряда по Фриделю и Крафтсу. Подобная изомеризация могла бы иметь место и при ацетилировании 2,5-ди-трет.бутилтиофена в присутствии хлорного олова. По этой причине необходимо было также подтвердить строение кетона, который Гольдфарб и Корсакова [4] рассматривали, как 2,5-ди-трет бутил-3-ацетотиенон (III). Поэтому нами было предпринято изучение строения упомянутых альдегидов (I), (II) и кетона (III). Строение альдегида (I) было подтверждено окислением его в кислоту и сравнением с 2-метил-5-трет.бутил-3-тиофенкарбоновой кислотой (IV), полученной по следующей схеме*:

Br_2; 1) Mg 2) гидролиз; 1) Mg 2) CO_2 3) гидролиз

CH_2N_2; 1) $(CH_3)_3Br$, $AlCl_3$ 2) омыление; (IV)

* 2-Метил-3-тиофенкарбоновая кислота была получена по методу, описанному Штейнкопфом и Якобом [5].

Возможность осуществления последней стадии — алкилирования 2-метил-3-карбометокситиофена в эфир кислоты (IV) — заранее была не вполне ясна, так как в литературе описаны лишь единичные случаи алкилирования, по Фриделю и Крафтсу, производных тиофена, несущих отрицательные функции [6]. Однако нам удалось реализовать эту стадию без каких-либо затруднений.

Продукт окисления альдегида (I) оказался идентичным с кислотой, синтезированной по приведенной схеме. Та же кислота (IV) была синтезирована нами, по Гриньяру, из монобромпроизводного 2-метил-5-трет. бутилтиофена. Тем самым еще раз была подтверждена правильность предполагаемого строения для адьдегида (I) и установлено строение указанного бромпроизводного, как 2-метил-5-трет.бутил-3-бромтиофена:

$\xrightarrow{Br_2}$ … $\xrightarrow{1)\ Mg;\ 2)\ CO_2;\ 3)\ \text{гидролиз}}$

Приведенные данные согласуются с наблюдением ряда авторов, в частности Слаттера [7] и Кулька [8], относительно блокирующего влияния трет. бутильной группы. Действительно, как при формилировании, так и при бромировании, замещение происходит в соседнее β-положение к метильной группе, а не в положение, смежное со стерически емкой трет. бутильной группой. Эти же данные послужили отправной точкой и для решения вопроса о строении кетона, полученного ацетилированием 2-метил-5-трет.бутилтиофена. Задача состояла в том, чтобы окислением этого кетона придти к кислоте (IV). Первая попытка окислить кетон гипохлоритом натрия по методу Хартафа и Конлея [9] оказалась безуспешной*. Напротив, метод одновременного действия иода и пиридина с последующим расщеплением образовавшейся пиридиниевой соли щелочью, предложенный Кингом [10], дал возможность получить необходимую кислоту с приемлемым выходом.

Схематически реакция может быть выражена так:

$\xrightarrow{NaOH}$

R, R_1— углеводородные радикалы.

Этот весьма интересный метод дал нам возможность получить также 2,5-ди-трет.бутил-3-тиофенкарбоновую кислоту, которую, как указано в работе Хартафа и Конлея [9], не удается получить окислением соответствующего кетона гипохлоритом натрия. Неудачу Хартафа и Конлея можно было бы приписать стерическому влиянию трет. бутильной группы. Однако факт образования 2,5-ди-трет. бутил-3-тиофенкарбоновой кислоты (V) при расщеплении соответствующей пиридиниевой соли щелочью приводит к выводу, что подобного рода критерии должны применяться с осторожностью. Упомянутый метод может быть использован и для полу-

* В данный момент причина устойчивости кетона к действию гипохлорита для нас остается неясной.

чения других кислот тиофенового ряда. Так, 2,5-диметил-3-тиофенкарбоновая кислота (VI) была получена нами с выходом, близким к теоретическому, между тем окислением гипогалогенитами ее удается выделить с выходами, не превышающими 60%. Метод Кинга, по-видимому являющийся единственным путем для перехода от экранированных кетонов к соответствующим кислотам, может быть с успехом применен для получения различных кислот тиофенового ряда.

Возвращаясь к вопросу о строении кетона (III), следует вновь отметить (см. выше), что нам предстояло выяснить, не произошла ли изомеризация при получении кетона вследствие наличия в реакционной среде хлорного олова. Этот вопрос решался следующим путем: бромированием 2,5-ди-трет.бутилтиофена был получен 2,5-ди-трет.бутил-3-бромтиофен. Из последнего через магнийорганическое соединение действием уксусного ангидрида (т. е. без участия хлорного олова) по Нюману и Босу [11] был получен кетон, который оказался идентичным с кетоном, полученным Гольдфарбом и Корсаковой [4]. Из этого же монобромпроизводного реакцией Гриньяра была синтезирована кислота, которая по всем своим свойствам совпадала с кислотой, полученной из продукта ацетилирования 2,5-ди-трет. бутилтиофена через пиридиниевую соль. Данные, относящиеся к этой части работы, иллюстрируются следующей схемой

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-5-трет. бутил-3-тиофен-и 2,5-ди-трет. бутил-3-тиофенальдегиды были получены по ранее описанному нами методу [1]. 2,5-Диметил-3-ацетотиенон, 2-метил-5-трет. бутил-3-ацетотиенон, 2,5-ди-трет. бутил-3-ацетотиенон были получены по методу Стадникова и Гольдфарба [12] ацетилированием 2,5-диметил, 2,5-ди-трет.бутил- и 2-метил-5-трет. бутилтиофенов в присутствии хлорного олова. 2-Метил-5-трет.бутил-3-ацетотиенон, ранее описанный Гольдфарбом и Корсаковой [13] как жидкий продукт, оказался твердым веществом с т. пл. 23—24°.

2-Метил-5-трет.бутил-3-тиофенкарбоновая кислота. В круглодонную двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещено 5 *г* (0,026 *мол*) 2-метил-5-трет.бутил-3-ацетотиенона, растворенного в 15 *мл* сухого пиридина и 8,5 *г* (0,052 *мол*) иода. Темно-коричневый раствор в течение получаса нагревался на водяной бане и был оставлен до следующего дня. От выпавшего осадка отогнан избыток пиридина. Полученная смесь пиридиниевых солей кипятилась с обратным холодильником в течение 1 *ч* с

200 *мл* 50%-ного водного этанола, содержащего 4 *г* едкого натра. К охлажденному раствору прибавлен равный объем воды и смесь проэкстрагирована эфиром. Водный слой отделен, подкислен 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавшая кислота отфильтрована, промыта ледяной водой и высушена. Выход кислоты с т. пл. 128—130°—3 *г* (60% от теорет.). После перекристаллизации из 30%-ного водного спирта и гептана температура плавления повысилась до 131—132°

Найдено %: C 60,59; 60,60; H 7,11; 7,14; S 15,94; 16,20
$C_{10}H_{14}O_2S$. Вычислено %: C 60,59; H 7,11; S 16,17

Эквивалент нейтрализации: найдено 197,6; вычислено 198,27.

2-Метил-5-трет.бутил-3-бромтиофен. В колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, загружено 7,7 *г* (0,05 *мол*) 2-метил-5-трет.бутилтиофена в 100 *мл* сероуглерода и при кипячении на водяной бане в течение 1 *ч* прибавлено по каплям 8 *г* (0,05 *мол*) брома. После этого кипячение продолжалось еще 3 *ч*. Смесь вылита в 100 *мл* холодной воды, промыта раствором бикарбоната и водой. После сушки над $CaCl_2$ и отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме (17 *мм*); получено:

Фр. I, т. кип. 110—113°; 0,3 *г*
Фр. II, т. кип. 114—116°; 10 *г*; n_D^{20} 1,5360
Остаток 0,6 *г*

Повторная разгонка дала 9 *г* продукта с т. кип. 109—110° (16 *мм*); n_D^{20} 1,5361; d_4^{20} 1,3004; найдено *MR* 55,92; вычислено *MR* 55,65*

Найдено %: C 46,43; 46,44; H 5,74; 5,81
$C_9H_{13}Br$. Вычислено %: C 46,37; H 5,62

2-Метил-5-трет.бутил-3-тиофенкарбоновая кислота из 2-метил-5-трет бутил-3-бромтиофена. Из 4 *г* (0,03 *мол*) 2-метил-5-трет.бутил-3-бромтиофена, 9,3 *г* (0,09 *мол*) бромистого этила в 60 *мл* сухого эфира и 3,84 *г* (0,14 *мол*) стружек магния был приготовлен реактив Гриньяра.

После прекращения самопроизвольного кипения смесь кипятили при размешивании еще 8 *ч*, после чего она была внесена в сосуд с твердой углекислотой. Продукт реакции был гидролизован 10%-ной серной кислотой, эфирный слой отделен, промыт водой и избытком 10%-ного раствора щелочи. При последующем подкислении водного раствора до кислой реакции на конго выделена свободная кислота 2,1 *г* (62%) с т. пл. 127—128,5°; перекристаллизованная из спирта и гептана она плавилась при 131—132° и не давала депрессии температуры плавления с кислотой, полученной расщеплением соответствующей пиридиниевой соли (см. выше).

Окисление 2-метил-5-трет.бутил-3-тиофенальдегида окисью серебра. К 1,8 *г* (0,01 *мол*) 2-метил-5-трет. бутил-3-тиофенальдегида в 10 *мл* воды прибавлено 4,3 *г* (0,25 *мол*) азотнокислого серебра и 10 *мл* этанола. Затем добавлено равными порциями при размешивании в течение 2 *ч* 70 *мл* 0,5 *N* спиртового раствора щелочи. Смесь оставлена до следующего дня; выпавшее металлическое серебро отфильтровано; фильтрат насыщен углекислотой и затем из него отогнан спирт. Остаток в колбе охлажден до комнатной температуры и проэкстрагирован эфиром. Водный слой отделен и подкислен 10%-ным раствором серной кислоты. Выпавшая кислота отфильтрована, промыта водой и высушена над фосфорным ангидридом. Получено 1,3 *г* кислоты с т. пл. 118—124°; после перекристаллизации из водного спирта и гептана она плавилась при 130,5—132° и не давала депрессии температуры плавления с кислотой, полученной окислением 2-метил-5-трет. бутил-3-ацетотиенона иодом и пиридином.

Конденсация 2-метил-3-карбометокситиофена с трет.бутилбромидом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и хлоркальцие-

* Атомная рефракция для серы принималась равной 7,260.

вой трубкой, помещено 1 *г* (0,0064 *мол*) 2-метил-3-карбометокситиофена, 0,97 *г* (0,007 *мол*) трет.бутилбромида и 13 *мл* сероуглерода. Смесь охлаждена до 0° и в течение одного часа при размешивании прибавлено 1,45 *г* (0,0014 *мол*) безводного хлористого алюминия, после чего размешивание продолжалось еще 1 *ч* при комнатной температуре. На следующий день реакционная смесь вылита в стакан с 50 *г* льда и 25 *г* воды. Водный слой отделен от органического слоя и проэкстрагирован 50 *мл* эфира. Эфирный экстракт добавлен к сероуглеродному слою и промыт раствором бикарбоната и водой. После сушки над сульфатом магния и отгонки растворителя остаток в колбе (2-метил-5-трет. бутил-3-карбометокситиофен) был омылен кипячением в течение 6—7 *ч* с 30 *мл* 15%-ного едкого кали в 2-метил-5-трет. бутил-3-тиофенкарбоновую кислоту, затем охлажденный раствор был промыт 20 *мл* эфира и подкислен до кислой реакции. Выпавшая кислота отфильтрована, промыта ледяной водой. Выход сырой кислоты с т. пл. 126—128°, считая на исходный 2-метил-3-карбометокситиофен, составлял 1 *г* (80%).

После перекристаллизации из 80%-ного водного спирта кислота имела т. пл. 131—132° и также не давала депрессии температуры плавления с кислотой, полученной из 2-метил-5-трет. бутил-3-ацетотиенона через пиридиниевую соль

Найдено %: C 60,80; 60,78; H 7,21; 7,09
$C_{10}H_{14}O_2S$. Вычислено %: C 60,59; H 7,11

2,5-Ди-трет.бутил-3-тиофенкарбоновая кислота была получена по вышеуказанному методу Кинга из 2,5-ди-трет.бутил-3-ацетотиенона. В этом случае после расщепления промежуточного продукта щелочью охлажденный раствор подкислялся 5%-ной серной кислотой, причем сразу выделялась желаемая кислота. Из 23,8 *г* 2,5-ди-трет. бутил-3-ацетотиенона получено 12,6 *г* (50%) кислоты с т. пл. 161—164°; после трех перекристаллизаций из водного спирта она плавилась при 168—169°

Найдено %: C 64,79; 64,70; H 8,35; 8,47: S 12,97; 12,91
$C_{13}H_{20}O_2S$. Вычислено %: C 64,93; H 8,40; S 13,33
Эквивалент нейтрализации: найден 233; вычислен 230,35

Получение 2,5-ди-трет.бутил-3-тиофенкарбоновой кислоты по Гриньяру. Реактив Гриньяра был приготовлен из 3 *г* (0,011 *мол*) 2,5-ди-трет.бутил-3-бромтиофена, 1,6 *г* (0,011 *мол*) бромистого этила, 10 *мл* сухого эфира и 0,52 *г* (0,022 *мол*) магния. После прибавления магния смесь кипятилась 2,5 *ч*, затем она постепенно внесена в твердую углекислоту. После гидролиза разбавленной серной кислотой эфирный слой промыт водой и высушен над сульфатом магния, эфир отогнан; получено 2,7 *г* неочищенной кислоты. Кислота переосаждена и перекристаллизована из водного спирта; получено 1,5 *г* чистого продукта с т. пл. 167,5—168,5°, который не давал депрессии при плавлении с 2,5-ди-трет. бутил-3-тиофенкарбоновой кислотой, полученной по методу Кинга.

2,5-Ди-трет.бутил-3-ацетотиенон. Реактив Гриньяра, приготовленный из 6 *г* (0,022 *мол*) 2,5-ди-трет. бутил-3-бромтиофена по описанной выше методике, прикапывался в течение 1 *ч* при размешивании к охлажденному до —70° раствору 10 *г* (0,1 *мол*) уксусного ангидрида в 250 *мл* сухого эфира. Выпал белый осадок. Размешивание продолжалось еще в течение 2 *ч*. Затем охладительная баня была удалена. После того как реакционная смесь приняла комнатную температуру, к ней было добавлено 10 *мл* 10%-ного раствора хлористого аммония. Эфирный слой отделен и несколько раз промыт 10%-ным раствором щелочи и водой. После сушки над сульфатом магния и удаления растворителя остаток перегнан в вакууме (12 *мм*); получено:

Фр. I, т. кип. 90—141°; 1,7 *г*
Фр. II, т. кип. 141—144°; 1,61 *г*
Остаток 0,28 *г*

Фракция II вскоре закристаллизовалась. Полученное вещество после перекристаллизации из спирта и гептана плавилось при 76—77° и не давало депрессии температуры плавления с кетоном, полученным конденсацией 2,5-ди-трет.бутилтиофена с хлористым ацетилом в присутствии хлорного олова.

2,5-Диметил-3-тиофенкарбоновая кислота была получена окислением иодом и пиридином 2,5-диметил-3-ацетотиенона по Кингу. Из 10,2 *г* (0,07 *мол*) 2,5-диметил-3-ацетотиенона было получено 10 *г* кислоты с т. пл. 109—112°. Температура плавления после двукратной перекристаллизации из 10%-ного спирта 115—116°. Эту температуру не удалось повысить путем повторных перекристаллизаций. По литературным данным эта кислота [14] имеет т. пл. 119—120°.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при формилировании, ацетилировании и бромировании 2-метил-5-трет. бутилтиофена новый заместитель вступает в положение 3.

2. Установлено, что при ацетилировании 2,5-ди-трет.бутилтиофена в присутствии хлорного олова не происходит миграции трет. бутильной группы.

3. Показана возможность получения тиофенкарбоновых кислот, замещенных в α-положении алкильными радикалами (метил, трет. бутил), одновременным действием иода и пиридина с последующим расщеплением щелочью образовавшейся пиридиниевой соли.

4. Впервые получены: 2-метил-5-трет. бутил-3-тиофенкарбоновая кислота, 2,5-ди-трет. бутил-3-тиофенкарбоновая кислота и 2-метил-5-трет. бутил-3-бромтиофен.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и П. А. Константинов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 992.
2. A. W. Weston, R. J. Michaels, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1422 (1950).
3. E. E. Royals, R. N. Prasad, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1696 (1955).
4. Я. Л. Гольдфарб и И. С. Корсакова, ДАН, **89**, № 2, 301.
5. W. Steinkopf, H. Jacob, Ann., **515**, 273 (1935).
6. E. C. Spaeth, C. B. Germain, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4066 (1955); N. Messina, E. V. Brown, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1087, (1952).
7. M. J. Schlatter, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4952 (1954).
8. M. Kulka, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5469 (1954).
9. H. D. Hartough, L. G. Conley, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3096 (1947).
10. L. C. King, J. Am. Chem. Soc., **66**, 894 (1944).
11. M. S. Newman, W. T. Booth, J. Am. Chem. Soc., **67**, 154 (1945).
12. Г. Л. Стадников, Я. Л. Гольдфарб, Ber. **61**, 2341 (1928).
13. Я. Л. Гольдфарб, И. С. Корсакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 564.
14. H. D. Hartough, Thiophene und its Derivatives, N.-Y. 1952, 381.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. И. ИВАНОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА

К ВОПРОСУ ОБ ИОННОМ ОБМЕНЕ НА ДИКАРБОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Нами проводилось [1] исследование обменных свойств окисленной целлюлозы со звеньями структуры (I)

(I)

Ионообменные свойства оксицеллюлозы (III), получаемой по следующей схеме, в литературе не описаны

$NaJO_4$ (II) $NaClO_2$ (III)

В настоящем сообщении мы рассматриваем обменные реакции оксицеллюлозы, имеющей звенья структуры (III).

По данным некоторых исследователей [2], определение содержания карбоксильных групп в оксицеллюлозе (III) по кальцийацетатному методу дает результаты, значительно меньшие, чем при определении этих же групп по ортонитрофенолятному методу. Принимая во внимание последние литературные данные [3] о различной скорости окисления альдегидных групп, находящихся в положении 2, 3 и 6 до карбоксильных групп, мы относим повышение содержания карбоксильных групп в оксицеллюлозе (III) за счет неполностью окисленных альдегидных групп, которые восстанавливают серебро ортонитрофенолята и, следовательно, дают кажущееся увеличение количества COOH-групп.

Мы определяли карбоксильные группы в оксицеллюлозе (III), приготовленной с внесенными нами изменениями, двумя методами. Данные анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные данные по определению карбоксильных групп двумя методами в целлюлозе, окисленной периодатом натрия и хлоритом натрия

№ образца	Содержание COOH по Ca-ацетатному методу в %	Содержание COOH по ортонитрофенолятному методу в %
1	11,9	11,8
	12,0	11,9
2	1,7	1,7
	1,6	1,8

Из табл. 1 видно, что содержание карбоксильных групп по двум методам хорошо согласуется. Подтверждение этих данных мы находим у Давидсона [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование ионообменных свойств оксицеллюлозы (III) было нами проведено методом, описанным ранее [1]. В качестве исходных растворов были выбраны хлорид никеля (0,005 *M*, pH ∽ 6), хлорид железа (0,005 *M*, pH ∽ 2) и ацетат никеля (0,005 *M*, pH ∽ 7).

Экспериментальные данные о поглощении Ni^{++} и Fe^{+++} приведены в табл. 2.

Из табл. 2. следует, что количество поглощенного Ni^{++} и Fe^{+++} совпадает с количеством извлеченного. При извлечении Ni^{++} применялась соляная кислота концентрации 0,01—0,1 N, а при извлечении Fe^{+++} требовалась соляная кислота $5N$ концентрации. Это отношение целлюлозных солей к кислотам дает возможность использовать подобные препараты для селективного разделения смеси катионов.

Эквивалентное поглощение Ni^{++} и Fe^{+++} окисленными целлюлозами дает основание заключить, что неорганические катионы взаимодействуют преимущественно с карбоксильными группами целлюлозы. Поглощение Ni^{++} оксицеллюлозой (III) из уксуснокислых солей имеет некоторое отличие от поглощения Ni^{++} оксицеллюлозой (I) из того же самого раствора. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 2

Поглощение Ni^{++} и Fe^{+++} оксицеллюлозой (III) и их извлечение

№ образца	Содержание COOH в *мг-экв/г*	Ni^{++} в *мг-экв/г*		Fe^{+++} в *мг-экв/г*	
		поглощение	извлечение	поглощение	извлечение
1	1	0,9	0,8	1,1	0,8
2	1,2	1,1	0,9	1,4	1,2
3	2,0	2,2	2,0	2,2	2,0
4	2,8	3,2	3,0	—	—

Из табл. 3 видно, что появление Ni^{++} в случае применения оксицеллюлозы (III) наблюдается в порядковом фильтрате № 15, в то время как в случае оксицеллюлозы (I)— в фильтрате № 11, и динамическая обменная способность в первом случае составляет 0,74 полной обменной способности, а во втором случае—0,5. Исходя из этих данных, следует полагать, что клешнеобразное расположение COOH у C_2 и C_3 в молекуле окисленной целлюлозы имеет особенности поглощения, всестороннее изучение которых представляет интерес.

Таблица 3

Сравнительные данные поглощения Ni^{++} (в *мг-экв/г* абсолютно сухого образца) оксицеллюлозами (I) и (III) с содержанием COOH-групп 2,7 *мг-экв/г* из раствора уксуснокислого натрия

№ фильтрата	Оксицеллюлоза (III)		Оксицеллюлоза (I)	
	поглощение Ni^{++} в *мг-экв/г*	наличие никеля в фильтрате	поглощение Ni^{++} в *мг-экв/г*	наличие никеля в фильтрате
1—10	1,410	Нет	1,410	Нет
11	0,141	»	0,015	Есть
12	0,141	»	0,015	»
13	0,141	»	0,020	»
14	0,141	»	0,010	»
15	0,040	Есть	0,010	»
1—15	2,014		1,480	

ВЫВОДЫ

1. Показано, что сорбция катионов никеля и железа целлюлозой, окисленной периодатом натрия и хлоритом натрия, в данных условиях эквивалентна количеству карбоксильных групп.
2. Показано, что динамическая обменная способность оксицеллюлоз (I) и (III) в случае уксуснокислого никеля составляет соответственно 0,5 и 0,74 полной обменной способности.
3. Сделано предположение, что особенности поглощения ионов оксицеллюлозой (III) следует отнести за счет клешнеобразного расположения карбоксильных групп в элементарном глюкозном звене.
4. На примере солей никеля и железа показана различная прочность связи оксицеллюлозы (III) — ион металла, что позволит применить ее для деления катионов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук

Поступило
17. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов и Н. Я. Леншина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 506.
2. А. Яшунская, Н. Н. Шорыгина и З. А. Роговин, ЖПХ **22**, № 9, 1037 (1949)
3. W. K. Wilson, Tappi 38, 5, 274 (1955); W. K. Wilson, A. A. Padgett, Tappi 38, 5, 292 (1955).
4. G. F. Davidson, T. P. Nevell, J. Text. Inst. 39, 106 (1948).

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА, В. И. ИВАНОВ и Г. А. КРЫЛОВА

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ АКТИВИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ГИПОХЛОРИТОМ

Окисление целлюлозы может быть значительно ускорено путем введения активаторов в раствор окислителя [1]. Активированное окисление целлюлозы гипохлоритом под влиянием активаторов и в том числе NH_4OH, NH_4Cl и мочевины было изучено Закощиковым [2], который установил пределы pH, в которых происходит реакция, и выдвинул некоторые предположения о механизме активированного окисления. Нас интересовало выяснить, какое влияние имеет процесс активированного окисления на химические превращения целлюлозы при действии гипохлорита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения этого вопроса нами было проведено исследование химических изменений древесной целлюлозы сульфатной варки при обычном и активированном окислении гипохлоритом. В качестве активатора была взята мочевина, так как она, согласно предварительным опытам, обладала некоторыми преимуществами в отношении свойств получаемой оксицеллюлозы. Опыты были проведены на очищенной целлюлозе и на препарате, взятом непосредственно после варки и хлорирования.

Таблица 1

Условия окисления	Степень окисления в *мг-экв* на 100 глюкозных остатков	Общие COOH-группы в %
С актив., 30 *мин*	1,35	0,16
Без актив., 30 *мин*	1,06	0,07

Окисление проводилось в следующих условиях: 1) для обычного окисления: 0,1 *N* NaOCl, pH 11, 20°, продолжительность от 1 до 24 *ч*, модуль ванны 1 : 20; 2) для активированного окисления: 0,1 *N* NaOCl, pH 11, 20°, продолжительность от 5 до 60 *мин*; 0,025 *мол* мочевины на 1 *мол* NaOCl, модуль ванны 1 : 20. После тщательной промывки в полученных препаратах были определены содержание общих и уроновых карбоксильных групп, общих карбонильных и альдегидных групп, степень полимеризации по вязкости 0,1%-ного раствора и белизна по ранее описанным методам [3]. Значительное ускорение окислительного процесса в случае активации видно из табл. 1.

Характер происшедших химических изменений удобнее сравнивать на препаратах с одинаковой степенью окисления, за меру которой принята сумма образовавшихся карбоксильных и карбонильных групп в эквивалентах на 100 глюкозных остатков. В табл. 2 сопоставлены данные анализа четырех препаратов, полученных при 30- и 60-минутном активированном окислении (окисление проводилось в две ступени, по 30 *мин* каждая) со средними значениями для препаратов, окисленных до той же степени гипохлоритом без активатора (соответственно 1,35 эквивалента и 2,26 эквивалента функциональных групп на 100 глюкозных остатков). В табл. 2 альдегидные группы не приведены, так как количество их очень мало и с углублением окисления не возрастает.

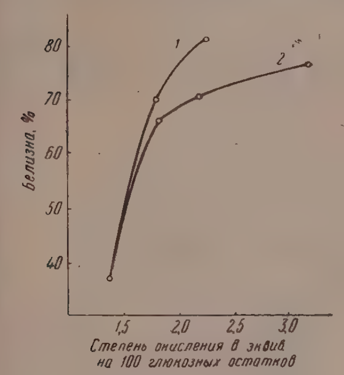
Таблица 2

Условия окисления	Содержание функциональных групп в %			$\frac{\text{Общ. CO}}{\text{Общ. COOH}}$
	общ. COOH	урон. COOH	общ. CO	
Очищенная целлюлоза				
С актив., 30 *мин*	0,16	0,15	0,15	0,94
То же	0,16	0,09	0,12	0,75
Без актив., 3,5 *ч*	0,17	0,13	0,13	0,76
Неочищенная целлюлоза				
С актив., 30 *мин* + +30 *мин*	0,26	—	0,25	0,96
То же	0,26	—	0,21	0,81
Без актив., 3 *ч*	0,30	0,17	0,19	0,63

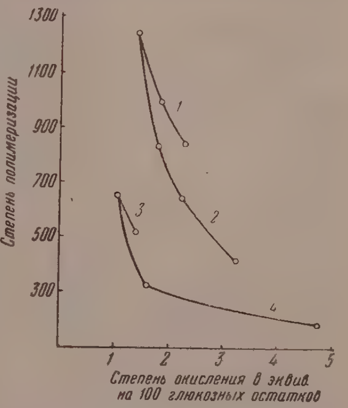
Количественные соотношения функциональных групп в препаратах обычного и активированного окисления очень близки, что указывает на сходство процессов окисления в обоих случаях.

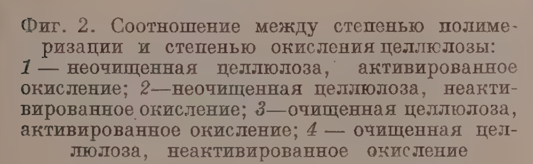
Несмотря на близкое соответствие в характере функциональных групп окисленных целлюлоз, обычное и активированное окисления значительно отличаются между собой по некоторым другим показателям. Как следует из фиг. 1, при равной степени окисления белизна целлюлозы выше в случае активации. Известно, что пектины и лигнин окисляются значительно легче, чем целлюлоза [4], поэтому вероятно, что активаторы ускоряют процесс окисления спутников целлюлозы в несколько большей мере, чем окисление самой целлюлозы, что и приводит к наблюдаемому эффекту повышенной белизны.

Второй особенностью активированного окисления является малое падение вязкости растворов целлюлозы, что показано на фиг. 2. При равной глубине окисления степень полимеризации образцов, прошедших активированное окисление, выше, чем после неактивированного процесса. Причина этого явления может лежать в разной продолжительности реакций, необходимых для достижения равных химических изменений. Скорости двух процессов — окисления и гидролиза — различны. За короткий срок активированной отбелки гидролитический распад целлюлозы по глюкозидным связям проходит в меньшей степени, чем за более длительное время неактивированного окисления. С другой стороны, возможно, что причиной меньшего падения степени полимеризации является более быстрое превращение карбонильных групп, ответственных за изомеризацию и распад макромолекулы целлюлозы в щелочной среде, до карбоксильных групп, в меньшей степени ослабляющих глюкозидные связи.



Фиг. 1. Соотношение между белизной и степенью окисления для неочищенной целлюлозы: *1* — активированное окисление; *2* — неактивированное окисление





Фиг. 2. Соотношение между степенью полимеризации и степенью окисления целлюлозы: *1* — неочищенная целлюлоза, активированное окисление; *2*—неочищенная целлюлоза, неактивированное окисление; *3*—очищенная целлюлоза, активированное окисление; *4* — очищенная целлюлоза, неактивированное окисление

Таким образом, действие активированного окисления на целлюлозу сводится к ускорению всех окислительных реакций. Отличие в окончательном результате, а именно меньшее падение степени полимеризации и большая белизна целлюлозы при равной степени окисления объясняются разными кинетическими условиями активированной и неактивированной реакций, и, вероятно, разной степенью ускорения окисления целлюлозы и ее окрашенных спутников в волокне.

ВЫВОДЫ

1. Химические изменения макромолекулы целлюлозы при активированном окислении гипохлоритом носят такой же характер, как и при окислении ее без активаторов.
2. Активированное окисление сопровождается меньшим падением степени полимеризации, чем неактивированное.
3. Высказано предположение, что активаторы ускоряют процесс окисления окрашенных спутников целлюлозы в несколько большей мере, чем окисление самой целлюлозы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.X.1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kaufmann, Ber. 65, 179 (1932).
2. А. П. Закощиков, Р. Г. Нежельская и Н. А. Пихунова, ЖПХ 10, 36 (1937); 10, 1380 (1937); А. П. Закощиков и Н. А. Пихунова, ЖПХ 10, 46 (1937); А. П. Закощиков, Нитроцеллюлоза, М., 1950.
3. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 751.
4. О. П. Голова, В. И. Иванов и И. И. Николаева, Труды IV конференции по высокомолекулярным соединениям, М.-Л., 1948; О. П. Голова и Н. С. Маят, Труды Института лесохоз. проблем 8, 49—54, Рига (1955).

Е. А. ТИМОФЕЕВА, В. М. КЛЕЙМЕНОВА и Т. П. ДОБРЫНИНА

ПРИМЕНЕНИЕ БРОМОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДНЫХ ЧИСЕЛ ПО КАУФМАНУ—ГАЛЬПЕРНУ К НЕКОТОРЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ СОСТАВА C_5 и C_6

Работая в области дегидрогенизации углеводородов состава C_5 и C_6, мы встретились с необходимостью определять степень непредельности в образующихся в результате катализа смесях. Для этой цели мы воспользовались бромометрическим методом, описанным у Гальперна [1]. Кауфман [2] еще в 1926 г. для определения степени непредельности жиров предложил употреблять раствор брома в метаноле, насыщенный бромистым натрием. Впоследствии Гальперн с сотрудниками [1, 3] применили этот метод к анализу индивидуальных непредельных углеводородов и бензинов крекинга. В настоящее время метод Кауфмана — Гальперна положен в основу стандарта по определению иодных чисел бензинов [4]. Петров [5], работая по синтезу и каталитическим превращениям непредельных углеводородов, исследовал отношение 170 углеводородов к раствору Кауфмана; в результате он пришел к заключению, что у одних углеводородов экспериментальные значения бромных чисел совпадают с вычисленными, у других нет. Это зависит от строения углеводородов.

В настоящей работе мы попытались выяснить применимость методики Кауфмана—Гальперна к определению иодных чисел и соответственно содержания непредельных углеводородов в катализатах, получающихся при дегидрировании н. пентана, изопентана и н. гексана. В связи с этим было исследовано отношение к бромному раствору как исходных предельных углеводородов, так и углеводородов, образующихся в процессе катализа, а также искусственных смесей из этих углеводородов (состав их приблизительно соответствовал составу образующихся катализатов).

Приготовление растворов и определение иодных чисел проводилось по методике Гальперна [1]. Титр гипосульфита определялся по хромпику. В качестве растворителя применялась смесь перегнанного над едким кали метанола и криоскопического бензола (1 : 1). Пентен-2 получался по Гриньяру из пропионового альдегида и этилбромида, изопентены и н. гексены — дегидратацией изоамилового и н. гексилового спиртов в присутствии окиси алюминия с последующей тщательной ректификацией. Свойства всех исследуемых углеводородов хорошо совпали с литературными данными, вследствие чего они не приводятся. Полученные результаты приведены в таблице.

Иодные числа н. пентана, изопентана, н. гексана, 2-метилпентана, циклопентана, циклогексана, бензола и толуола оказались, как и следовало ожидать, равными нулю. Бромирование непредельных углеводородов с одной двойной связью протекает практически из расчета 1 *мол* брома на 1 *мол* углеводорода (см. таблицу). Данные по иодным числам искусственных смесей (смеси № 1, 2, 3 и 4) также хорошо совпадают с расчетными. Эти результаты согласуются с выводами Гальперна [1, 3] и Петрова [5], несмотря на то, что они проводили бромирование раствором Кауфмана в несколько иных условиях, чем в условиях, впоследствии рекомендованных Гальперном [1] и принятых нами, а именно они применяли бромный раствор ~ 0,1 N концентрации, а мы ~ 0,2 N. Гальперн применял в качестве растворителя индивидуальных непредельных углеводородов хлороформ, а мы — смесь метанола с бензолом.

Диолефины, пиперилен, изопрен и циклопентадиен, в условиях анализа, бромируются примерно на 60%. На основании полученных данных оказалось возможным определять содержание моноолефинов в смеси их с конъюгированными диолефинами и алканами (если известно количество диолефинов) по иодному числу, определенному методом Кауфмана — Гальперна. Формула пересчета имеет вид:

$$H = \frac{И.M}{254} - D.1,2.$$

где H — содержание моноолефинов в вес. %; $И$ — иодное число; M — молекулярный вес моноолефина; 254 — молекулярный вес иода; D — содержание диолефина в вес. %;

Таблица

Углеводород	Иодное число	Содержание непредельных в вес. %		№ по пор.	Смеси углеводородов в вес. %	Иодное число	Содержание моноолефинов в вес. %	
Пентен-2	366,3 367,1 365,2	100,9 101,2 100,6	100,9	1	33,6 пентена-2 и 66,4 н. пентана	122,3 121,4 120,6 122,2	33,7 33,5 33,2 33,6	33,6
2-Метилбутен-1	368,9 364,6 367,7	101,6 100,5 100,3	100,8	2	34,4 пентена-2 и 65,6 н. пентана	124,7 124,5 124,1	34,4 34,3 34,2	34,3
	366,4 363,9	101,0 100,3	100,6	3	52,0 смеси изопентенов и 48,0 изопентана	187,9 188,9	51,8 52,1	51,9
2-Метилбутен-2	362,1 360,1	99,8 99,2	99,5			190,4 188,6	52,4 52,0	52,2
3-Метилбутен-1	359,4 364,8	99,1 100,8	99,9	4	9,4 гексенов (63,0—68,0°) и 90,6 н.гексана	29,5 28,2 28,9	9,7 9,3 9,5	9,5
Смесь н. гексенов (63,0—67,0°)	304,3 303,6	100,6 100,4	100,5	5	41,0 смеси изопентенов, 8,0 изопрена и 51,0 изопентана	186,8 183,6 186,8	41,8 41,0 41,8	41,5
Смесь н. гексанов (67,0—68,0°)	300,9 303,6	99,5 100,4	100,0			182,5 183,0	40,7 40,8	40,8
Пиперилен	486,9 490,6	65,2 65,7	65,4	6	32,6 пентена-2, 6,5 пиперилена и 60,9 н. пентана	147,7 148,2 148,5	32,9 33,0 33,1	33,0
Изопрен	443,7 448,8	59,4 60,1	59,7					
	442,2 444,6	59,2 59,5	59,4					
Циклопентадиен	432,6 420,9 421,4	56,2 54,7 54,7	55,1					

1,2 — экспериментальный коэффициент. Содержание моноолефинов в смесях № 5 и 6 (см. таблицу) рассчитано по этой формуле. Как видно из данных таблицы, результаты получились хорошие.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что бромометрический метод определения иодных чисел по Кауфману — Гальперну в применении к индивидуальным моноолефинам C_5 и C_6 и их смесям с алканами дает хорошие результаты.

2. Найден коэффициент, при помощи которого оказалось возможным бромометрическим методом Кауфмана — Гальперна определять содержание моноолефинов в смеси их с конъюгированными диолефинами и алканами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Гальперн, Труды Института нефти, 4, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 141.
2. Г. П. Кауфман, Исследования в области химии жиров, Пищепромиздат, М.—Л., 1937.
3. Г. Д. Гальперн, Труды Института нефти, т. 4, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 116, 131; Г. Д. Гальперн и Е. В. Виноградова, Химия твердого топлива, 8, 384, (1937); Г. Д. Гальперн, Химия твердого топлива, 9, 175 (1938).
4. ГОСТ 2070-51, Бензины авиационные. Методы определения иодных чисел и содержания непредельных и ароматических углеводородов, 1951.
5. А. А. Петров, Химия и технология топлива, 7, 24 (1956).

Ю. П. ЕГОРОВ

О СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРЕМНЕ-, ГЕРМАНИЙ- И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АЛЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Изучение спектров комбинационного рассеяния аллилсиланов ($R_3Si—CH_2CH=CH_2$) [1, 2] показало, что положение и интенсивность частот группы— $CH_2CH=CH_2$ не зависит от вида радикалов R. Представляло интерес рассмотреть характер изменения этих частот при замене атома Si на металлы 4-й группы Ge и Sn. Спектров комбинационного рассеивания германий- и оловоорганических соединений с непредельными группами в литературе не имеется.

Нами получены спектры $(CH_3)_3Ge — CH_2CH=CH_2$ (II) и $(CH_3)_3SnCH_2CH=CH_2$ (III), синтезированные по методике, описанной в работе [3]. Ниже указываются найденные частоты (в $см^{-1}$, интенсивность в визуальной шкале).

$(CH_3)_3GeCH_2CH=CH_2$— 183(5ш), 198(5ш), 263(2), 400(3ш), 526(6), 572(10), 600(6), 688(3), 759(1), 806(0), 890(2), 930(1), 990(1), 1144(5), 1195(3) 1243(4), 1300 (3), 1398(3), 1420(2), 1630(4р), 2852(2), 2909(8ш), 2935(3), 2973(5), 2994(4), 3080 (3).

$(CH_3)_3SnCH_2CH=CH_2$—162(4), 230(0ш), 335(0), 396(3ш), 424(1), 457(2), 482(4ш), 510 (10), 532(6), 671(2), 882(1), 930(1), 991(1), 1095(5ш), 1145(1), 1192(5дв.), 1298(3), 1335(1), 1375 (0), 1398(2), 1420(1), 1625 (4р.), 2912(3ш.) 2988(3ш), 3082(2)

Характеристические частоты группы—$CH_2CH=CH_2$ в сопоставлении с частотами для $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$ (I) приводятся в таблице.

Можно видеть, что ряд частот —930, 990, 1193, 1300, 1398, 3080 $см^{-1}$ не изменяют величину при переходе от соединения (I) к соединению (III); частота двойной связи C=C — 1630 $см^{-1}$ также изменяется мало [в (III) на—5 $см^{-1}$]. Поэтому можно полагать, что все эти частоты связаны с колебаниями конечной группы — $CH=CH_2$, достаточно удаленной от атомов металла. Несколько неожиданным является последовательное понижение симметричной частоты C — H-группы-CH_2 — 3000 $см^{-1}$ в 1,2994 (II) и 2988 (III). Значительно понижается интенсивная линия 1155 $см^{-1}$ [1140 в (II), 1095 в (III)], встречающаяся во всех известных нам соединениях с двойной связью в β-положении к Si. Возможно, что эта частота связана с валентным колебанием C—C, повышенным (обычно ∽ 1000 $см^{-1}$) в силу сопряжения связей Si—C и C=C [4] (ср. бутадиен—1200 $см^{-1}$).

Таблица

Характеристические частоты группы $CH_2=CH—CH_2—X$

$(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$ (I)	$(CH_3)_3GeCH_2CH=CH_2$ (II)	$(CH_3)_3SnCH_2CH=CH_2$ (III)
410	400	396
896	890	880
930	930	930
990	990	990
1155	1140	1095
1193	1195	1192
1300	1300	1298
1398	1398	1398
1630	1630	1625
3000	2994	2988
3080	3080	3080

В заключение отметим положение частот валентных колебаний остова. В тетразамещенных метилпроизводных эти частоты расположены [5, 6] у $Si(CH_3)_4$—595 и 695, $Ge(CH_3)_4$—558 и 595, $Sn(CH_3)_4$—507 и 532 $см^{-1}$. Наблюдается последовательное понижение обеих частот (первая из них полносимметричная — A, вторая трижды вырожденная —F_2) и сближение между собой. В соединениях (I) — (III) найдены в этой области три интенсивные линии, что соответствует приближенной симметрии остова C_{3v}, а именно: (I) —556, 630, 695; (II)—526, 572, 600; (III)—482, 510, 532 $см^{-1}$. Характер изменения положения этих частот тот же, что и у тетразамещенных. Обращает на себя внимание положение последней из частот — ее величина не изменяется при замене одной из групп CH_3 на —$CH_2CH=CH_2$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, ДАН 88, № 4, 647 (1953).
2. П. А. Бажулин, Ю. П. Егоров и В. Ф. Миронов, ДАН 92, № 3, 515 (1953).
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Долгий, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1146.
4. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 50.
5. E. R. Lippincott, M. C. Tobin J, Am. Chem. Soc. 75, 4141 (1953).
6. D. H. Rank et al., Disc. Faraday Soc., № 9, 187 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, дифференциальные теплоты адсорбции Q могут быть измерены калориметрически или вычислены термодинамически по уравнению Клаузиуса-Клапейрона $(d \ln p/dT^{-1}) = -Q/R$ (1) из изостер адсорбции. Известно также, что во многих случаях, несмотря на спорность теоретического обоснования, хорошо выполняется основной постулат потенциальной теории адсорбции о независимости от температуры адсорбционного потенциала $\varepsilon = -RT \ln h$ при постоянном значении aV ($h = p/p_s$, a — адсорбция, V — молярный объем). Этот постулат эквивалентен условию $(daV/dT)_\varepsilon = 0$ (2).

Цель этого письма — показать, что из условия (2) может быть выведено строго термодинамическим путем уравнение, позволяющее вычислить $Q = Q(a)$ по одной изотерме адсорбции. В самом деле, термическое уравнение адсорбции в зависимости от выбора переменных может быть написано в следующих формах: $f(aV, T, T \ln h) = 0$ (3); $F(aV, T, \ln h) = 0$ (4); $\varphi(a, T, \ln h) = 0$ (5). Из уравнений (3) и (2) получается соотношение $(d \ln h/dT)_{av} = -\ln h/T$ (6), а из (4) и (6) следует, что $(da/dT)_{\ln h} = [(da/d \ln h)_T \ln h/T] - \alpha a$ (7), где α — коэффициент объемного расширения адсорбата. Наконец, из формул (1), (5) и (7) вытекает окончательное уравнение:

$$Q - \lambda = q = \alpha RT^2 (d \ln h/d \ln a)_T - RT \ln h, \tag{8}$$

где q — так называемая чистая теплота адсорбции, а λ — скрытая теплота испарения. Отметим, что хотя все изложенное содержится в теории Поляни, однако выражение (8) в таком виде не было написано и до сих пор не применялось для вычисления $Q(a)$. Проверка уравнения (8) по многим опубликованным данным показала, что расхождение между вычисленными и опытными значениями Q не превышает 5—7 %.

Б. П. Беринг,
В. В. Серпинский

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
18.XII.1956

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 1

ХРОНИКА

СЕССИЯ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОМИССИИ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На сессию Международной комиссии по номенклатуре органических соединений, проходившую в Ведбеке (пригород Копенгагена) с 27 августа по 1 сентября 1956 г., Академией наук СССР были командированы член-корреспондент АН СССР А. П. Терентьев и канд. хим. наук В. М. Потапов. Первый был официальным участником заседания Комиссии в качестве наблюдателя.

В течение лета 1956 г. Комиссия по номенклатуре при Отделении химических наук АН СССР изучала многочисленные документы и предложения, присылаемые из Международной комиссии. Со своей стороны члены Комиссии предложили Международной комиссии как ранее опубликованные материалы*, так и новые предложения, касающиеся вопросов, подлежавших обсуждению на сессии в Ведбеке. Эти документы были изложены по-английски и вручены всем членам Международной комиссии.

Международная комиссия работала в составе: П. Э. Феркаде (Голландия) — председатель, С. Вайбель (Дания) — заместитель председателя, Г. Наттинг (США)—секретарь, Г. М. Дайсон (Англия) — секретарь, Р. С. Кан (Англия), А. Д. Митчелл (Англия), Л. Т. Капелл (США), Ж. Керсен (Франция), Н. Лозак (Франция), Ф. Рихтер (ФРГ) и наблюдатели: А. П. Терентьев (СССР), Иенсен (Дания) — от Международной комиссии по номенклатуре неорганических соединений.

Комиссия работала очень интенсивно с 9 до 19 часов ежедневно, т. е. по семь — восемь часов с небольшим перерывом на завтрак. Кроме того, участники сессии обычно встречались и беседовали, уже неофициально, вечерами за чашкой кофе и на воскресных прогулках. Это дало нам возможность ближе познакомиться с характером работы Комиссии и частными взглядами отдельных ее членов.

Хотя мы и представили свои предложения в Комиссию, но не обольщали себя надеждами оказать существенное влияние на ход ее работы. В основу работы Международной комиссии были положены так называемые Льежские правила номенклатуры 1930 г. и над их пересмотром и дополнениями Комиссия в том же составе работала уже ряд лет. В качестве основных новых предложений фигурировали материалы, представленные редакцией американского реферативного журнала «Кемикал Абстрактс» и отражавшие текущую практику этого журнала без какого-либо учета возможности их международного применения. Все материалы Комиссии представлялись только на английском языке, и все обсуждение проводилось только по-английски. Неудивительно поэтому, что правила номенклатуры, предлагаемые Международной комиссией, наиболее полно удовлетворяют нуждам реферативного дела на английском языке.

Наибольшее внимание было уделено рассмотрению номенклатуры соединений, содержащих функции и функциональные производные, с моно-, поли- и гетерофункциями. Общие вопросы не обсуждались. Комиссия занималась лишь некоторым упорядочением разнообразных форм наименований. Один из давних членов Комиссии удачно охарактеризовал этот тип работы как «собирание химического фольклора». К работе над коренным пересмотром номенклатурного хаоса члены Комиссии собираются приступить лишь по окончании первого этапа — через 3—5 лет.

Участвуя в текущей работе такого направления, мы смогли провести лишь немногие, хотя и довольно существенные поправки, имеющие значение для системы наименований, принятой номенклатурной Комиссией Отделения химических наук. Так, предложения, внесенные редакцией «Кемикал Абстрактс», предусматривали алфавитную последовательность английского языка для расположения и старшинства функциональных групп; внесенный нами проект рекомендовал взять за основу логическую последовательность и общепринятую систематику органических соединений. Это предложение было настойчиво поддержано Ф. Рихтером, главным редактором известного справочника Бейльштейна. В результате обсуждения Международная комиссия приняла для английского языка предложения редакции «Кемикал Абстрактс»; для

---

*A. P. Terentiev, A. N. Kost, A. M. Zuckerman, V. M. Potapov, Vorschläge zur Nomenklatur organischer Verbindungen, Изд. ИНИ АН СССР, М., 1955.

русского и немецкого языков Ф. Рихтеру и А. П. Терентьеву было предложено разработать правила систематического характера.

По вопросу номенклатуры соединений с мечеными атомами были, в основном, приняты наши предложения. По нашему предложению Международная комиссия приняла для русского языка систему термина «ацид» для кислотных функций.

Многие пункты запланированной широкой повестки сессии были затронуты вскользь или вовсе не рассматривались.

По окончании сессии было устроено неофициальное заседание, на котором член Комиссии Отделения химических наук АН СССР В. М. Потапов выступил с докладом о работе Института научной информации и Комиссии Отделения химических наук в области химической номенклатуры и об основных положениях разработанной у нас системы номенклатуры органических соединений. Доклад вызвал оживленный обмен мнениями.

Подводя итоги прошедшей сессии, следует еще раз подчеркнуть, что члены Международной комиссии используют в своей работе и серьезно считаются только с теми нормами номенклатуры, которые в настоящее время широко практикуются и которые выработаны и внедрены в практику, не дожидаясь рассмотрения и узаконения Международной комиссией.

Очередное заседание Комиссии состоится в июле 1957 г. в Париже.

А. П. Терентьев
В. М. Потапов

Поправка

В № 11 журнала за 1956 г. в статье А. В. Топчиева, Г. М. Мамедалиева и Ю. Г. Мамедалиева «Деметилирование и изомерное превращение ортоксилола над алюмосиликатами» на стр. 1395 первую формулу снизу следует читать так:

CONTENTS

ANORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

C. Z. Makarov and L. V. Ladeinova. Studying of Systems with Concentrated Hydrogen Peroxide. 12. Ternary System $Zn(OH)_2$— H_2O_2— H_2O 3

PHYSICAL CHEMISTRY

K. E. Krugliakova and N. M. Emanuel. Kinetic Characteristics of Propane Oxidation Reaction with Chlor Additions in Silica Vessels 18

V. V. Gerasimov and I. L. Rosenfeld. Thermogalvanic Corrosion 29

A. M. Rubinstein, A. A. Slinkin and V. A. Afanasiev. Determination of Specific Surface Areas of Catalysts under Flow Conditions by Means of One Adsorption Equilibrium Point Measurement. 32

G. V. Peregudov, S. V. Markova, P. A. Bajulin, A. F. Platé and E. M. Terentieva. Optical Method of Studying Hydrocarbons. 10. Spectra of Combination Scattering of Some Naphthenes 37

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

R. H. Freidlina, E. M. Brainina and A. N. Nesmeyanov. Zirconium Tetraacetylacetonate Exchange. 43

M. I. Kabachnik and P. A. Rossiiskaya. Reaction of Chloracetylchloride, Trichloracetylchloride and Phosgene with Trialkylphosphites 48

B. A. Arbusov and V. S. Vinogradova. β-Ketophosphonic Acids of Esters. 1. Phosphonacetic Ester, Phosphonaceton and Their Homologs. 54

G. P. Belonovskaya, B. A. Dolgoplosk and E. I. Tiniakova. Redox Systems for Initiating Radical Processes. 2. Initiation of Polymerisation in Emulsions by Reversible Systems at Temperatures Lower Than 0°, and Study of Polymer Chains Microstructure. 65

M. F. Shostakovskii, A. M. Khomutov and V. I. Beliaev. Studies of Chemical Transformations in Unsaturated and High-Molecular Compounds. 7. Copolymerization of Vinyl-Tert-Butyl Ether and Metyl Ester of Methacrylic Acid 70

M. F. Shostakovskii and I. A. Chekulaeva. Synthesis and Transformations of Vinyl Ethers of Ethanolamines. 8. Vinyl Ethers of β-(Dimethyl-amino) Ethanol and β-(2,5-Dichlorphenylamino)Ethanol. 75

I. N. Nazarov, A. A. Akhrem and V. V. Kokhomskaja. α-Oxido Ketones. 8. Transformations of α-dioxide of β-Dimethyl-Divinylketone 80

I. N. Nazarov, V. F. Kucherov and V. G. Bukharov. Investigations in Stereochemistry of Cyclic Compounds. 16. Stereochemistry of Dienic Condensation of Cyclopentadiene with Citraconic Anhydride and Steric Transformations of Endo- and Exo-Adducts. 91

I. N. Nazarov and A. V. Semenovskii. About the Direction of Chlormethylation Reaction. 100

Ya. L. Goldfarb and P. A. Konstantinov. On the Structure of the Acylation and Formylation Products of 2-Methyl-5-tertbuthylthrophene and 2,5-Ditertbuthylthiophene. 112

SHORT COMMUNICATIONS

V. I. Ivanov, N. Ya. Lenshina and V. S. Ivanova. Some Studies of Ion-Exchange on Dicarboxycellulose. 118

E. D. Kaversneva, V. I. Ivanov and G. A. Krilova. Chemical Transformations of Cellulose during Activated Oxydation by Hypochlorite 120

E. A. Timofeeva, V. M. Kleimenova and T. P. Dobrinina. Application of Bromometric Kaufman-Galpern Method of Iodine Numbers Determination to Certain C_5- and C_6-Hydrocarbons 122

Yu. P. Egorov. On the Raman Spectra of Organo Silicon-, Germane-and Tin Compounds with Allylic Radicals. 124

LETTERS TO THE EDITOR

B. P. Bering and V. V. Serpinskii 125

CHRONICLE

The Meeting of IUPAC Organic Nomenclature Commission 126

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. З. Макаров и Л. В. Ладейнова. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 12. Тройная система $Zn(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль. Кинетиеческие характеристики реакции окисления пропана кислородом с добавками хлора в кварцевых сосудах 18

В. В. Герасимов и И. Л. Розенфельд. Термогальваническая коррозия 29

А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и В. А. Афанасьев. Определение величины удельной поверхности катализаторов в динамических условиях по одному адсорбционному равновесию 32

Г. В. Перегудов, С. В. Маркова, П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ и Е. М. Терентьева. Оптический метод исследования углеводородов. Сообщение 10. Спектры комбинационного рассеяния некоторых нафтенов 37

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и А. Н. Несмеянов. Обменные реакции тетраацетилацетоната циркония 43

М. И. Кабачник и П. А. Российская. О реакции хлорацетилхлорида, трихлорацетилхлорида и фосгена с триалкилфосфитами 48

Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова. Эфиры β-кетофосфиновых кислот. Сообщение 1. Фосфонуксусный эфир, фосфонацетон и их гомологи 54

Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова. Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение 2. Инициирование полимеризации в водных эмульсиях под влиянием обратимых систем, при температуре ниже 0° и изучение микроструктуры полимерной цепи 65

М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов и В. И. Беляев. Исследования в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сообщение 7. Сополимеризация винилтретичнобутилового эфира и метилового эфира метакриловой кислоты . . 70

М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 8. Виниловые эфиры - (диметиламино)этанола и β-(2,5-дихлорфениламино)этанола 75

И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и В. В. Кохомская. α-Кетоокиси. Сообщение 8. Превращения α-диокиси β,β-диметилдивинилкетона . . 80

И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 16. Стереохимия диеновой конденсации циклопентадиена с цитраконовым ангидридом и пространственные превращения эндо- и экзоаддуктов 91

И. Н. Назаров и А. В. Семеновский. О направленности реакции хлорметилирования 100

Я. Л. Гольдфарб и П. А. Константинов. О строении продуктов ацилирования и формилирования 2-метил-5-трет.бутилтиофена и 2,5-дитрет.бутилтиофена 112

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова. К вопросу об ионном обмене на дикарбоксицеллюлозе 118

Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и Г. А. Крылова. Химические превращения целлюлозы при активированном окислении гипохлоритом 120

Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова и Т. П. Добрынина. Применение брометрического метода определения иодных чисел по Кауфману-Гальперну к некоторым углеводородам состава C_5 и C_6 . . . 122

Ю. П. Егоров. О спектрах комбинационного рассеяния кремне-, германий- и оловоорганических соединений с аллильной группой 124

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Б. П. Беринг и В. В. Серпинский 125

ХРОНИКА

Сессия международной комиссии по номенклатуре органических соединений 126

Цена 10 р. 50 к.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сообщает, что с № 1 1957 г. в журнале вводятся следующие разделы:

1. Неорганическая и аналитическая химия,
2. Физическая химия,
3. Органическая и биологическая химия,
4. Краткие сообщения,
5. «Письма редактору»,
6. Хроника,

«Письма редактору» должны представлять собой очень краткое (не больше 1 стр. на машинке) изложение принципиально важного открытия, новой реакции, явления, закономерности и т. д.

«Письма редактору» печатаются в очередном номере журнала и предусматривают возможность последующего опубликования статьи по этому же вопросу в «Известиях АН СССР, Отделение химических наук» или в других журналах.

Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
Отделение химических наук»